Chem. 178d Gmelin -2

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. d. Med u Phil.; Grofsh. Bad. Geb. Hofrath; ord. Prof. d. Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg, ordentl. Mitgl d. Gesellsch. f Naturwissensch. u. Medic. zu Heidelberg, d. Gesellsch. f. Naturw. in Marburg, d. naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp Mitgl. d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, d. kön Akad. d. Wiss. in München, d. kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. der Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. der Naturf., d. Gioenischen Akad der Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. d. Chimie medicale in Paris, d. Ges f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f Natur- und Heilkunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt und der Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. k. k. Ges. d. Aerzte in Wien, d. Vereins Grofsh. Bad Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, d. Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d Sc. physico chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. des Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg d Apothekervereins im Grofsh. Baden u. im nördl. Deutschland, d pfälz. Ges. f. Pharmacie u Technik, d. pharm. Ges zu Petersburg u. s. w.

ZWEITER BAND,

LEICHTE METALLE UND SPRÖDE UNEDLE SCHWERE METALLE.

VIERTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

HEIDELBERG.

UNIVERSITÄTS - BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER.

1844.

33. D.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Inhalt des zweiten Bandes.

			Seite
Zweite Unterabtheilung.		Metalle	1
Capitel	1.	Kalium	3
„	2.	Natrium	73
„	3.	Lithium	120
„	4.	Baryum	132
„	5.	Strontium	165
„	6.	Calcium	179
„	7.	Magnium	217
„	8.	Cerium	250
„	9.	Lanthan	266
„	10.	Yttrium	269
„	11.	Glycium	279
„	12.	Alumium	289
„	13.	Thorium	316
„	14.	Zirkonium	324
„	15.	Silicium	337
„	16.	Titan	430
„	17.	Tantal	452
„	18.	Scheel	466
„	19.	Molybdän	490
„	20.	Vanad	523
„	21.	Chrom	549
„	22.	Uran	591
„	23.	Mangan	625
„	24.	Arsen	675
„	25.	Antimon	740
„	26.	Tellur	809
„	27.	Wismuth	846

Verbesserungen für den ersten Band.

Seite	Zeile		
16	28	v. u.	st. obere y-Fläche l. obere i-Fläche
16	12	v. u.	st. y-Flächen l. i-Flächen
97	9	v. u.	st. *Pogg.* 6, 19 l. *Pogg.* 6, 191
204	5	v. o.	st. Licht l. Wärme
207	15 u. 16	v. o.	st. nahe l. hitzt; st. hitzt l. nahe
3 9	2	v. o.	st. als Kupfer l. als mit Kupfer
461	14	v. u.	st. der Kohlensäure l. von Kohlensäure
473	3	—	st. z. B. NaO l. z. B. 2NaO
474	18	—	st. 3MgO l. MgO
—	17	—	st. $3Mg, Al^2O^3$ l. MgO, Al^2O^3
475	13	v. o.	st. Hg^3H l. Hg^3N
478	2	—	st. Braunit l. Psilomelan
499	24	—	st. 0,694 und 0,695 l. 0,0694 und 0,0695
582	13	v. u.	st. drittel l. einfach
—	8	—	nach schwach l. alkalisch, die einfach-sauren schwach
653	2	v. o.	st. Kalk l. Bittererde
654	6	—	st. erdige Alkalien und Bittererde l. Bittererde
662	19	v. u.	st. salpetersaurem l. selensaurem
741	25	—	st. 1½ Maafs l. ¼ Maafs
769	14	v. o.	st. meistens Chlormetalle l. weifses Chlormetall
793	19	—	st. 498 l. 798
—	21	—	st. 28° l. 25°
810	22	v. u.	st. ein salpetersaures l. ein salpetrigsaures
814	10	v. o.	st. 2 At. Salpeter l. 1 At. Salpeter
824	12	v. u.	st. 0,004 l. 0,0004
828	7	v. o.	nach Untersalpetersäure-Dampf setze: mit überschüssigem Wasserstoffgas
876	13	v. o.	st. öligen l. ätzenden

Verbesserungen für den zweiten Band.

6	22	v. o.	die Menge der Weinsteinkohle beträgt 20 Unzen (die 2 ist undeutlich)
20	16	—	st. 98,4 l. 138,4
94	25	v. u.	st. 35,57 Proc. Wasser blofs noch 2,81 l. 26,24 Proc. Wasser blofs noch 2,73
—	26	—	st. 0,38 l. 0,37
—	20	—	st. 11,56 l. 10,36
218	27	v. o.	st. durch das Magnium l. durch das Chlormagnium
252	26	v. u.	in der Tabelle: st. CeO 46 l. Ce 46
364	6	—	st. 69,6 l. 69,2
626	17	v. o.	st. oder Kohle l. der Kohle
700	22	—	st. $= (12CuS, AsO^3) + 3Cu, AsS^3$ l. $= (12CuS, AsS^3) + 3CuS, AsS^3$
728	12	v. o.	st. Luftstrom l. Lufttrocken

ZWEITE UNTERABTHEILUNG.

METALLE.

Die *metallischen einfachen Stoffe*, oder die *einfachen Metalle* sind bei der gewöhnlichen Temperatur, mit Ausnahme des tropfbar-flüssigen Quecksilbers, fest, nie gasförmig; sie sind alle schmelzbar, und gröfstentheils verdampfbar; ihr spec. Gew. liegt zwischen 0,800 und 22,000; sie sind theils spröde, *spröde Metalle, Halbmetalle*, theils geben sie dem Druck und Stofs, ohne zu zerspringen, nach, und lassen sich durch mechanische Gewalt in die Form von Platten und Drath bringen, *geschmeidige* oder *vollkommene Metalle, streck-* und *dehnbare Metalle*; ihre Krystallformen gehören theils dem regulären, theils dem rhomboedrischen System an; wenn auch nicht absolut undurchsichtig, sofern Gold in sehr feinen Lagen durchsichtig ist, so sind sie doch die undurchsichtigsten bekannten Körper; sie zeichnen sich durch den, mit ihrer Undurchsichtigkeit zusammenhängenden, eigenthümlichen Metallglanz aus, welcher blofs bei ihrem Vertheilen in zartes Pulver verschwindet, sich jedoch beim Druck mit dem Polierstahl, welcher eine zusammenhängende Oberfläche erzeugt, wieder einstellt; sie sind endlich die besten Leiter für Elektricität und für Wärme.

Alle Metalle sind mit Sauerstoff einbar, zum Theil unter Feuerentwicklung; hierbei verlieren sie meistens ihren eigenthümlichen Glanz. Aus dieser Verbindung entspringen, aufser mehreren Sub- und Hyper-Oxyden, sehr viele Salzbasen und wenige, meistens nicht sehr mächtige Säuren. Die oxygenirten Metalle halten den Sauerstoff theils minder fest, und lassen ihn in einer gewissen höheren Temperatur vollständig in Gasgestalt fahren, *edle, für sich reducible Metalle*, theils halten sie ihn fester, und entwickeln bei einer beliebigen Hitze entweder gar keinen Sauerstoff, oder nur einen Theil, so dass sie nur durch Glühen mit Kohle oder andern brennbaren Körpern in den metallischen Zustand zu einem *Metallkönig* oder *Regulus* zurückgeführt oder reducirt werden können, *unedle, nicht für sich reducirbare Metalle*.

Die Zahl der bis jetzt bekannten Metalle beträgt 43. Sie lassen sich folgendermaſsen eintheilen:

A. *Leichte Metalle.* — Ihr spec. Gewicht liegt, so weit man sie kennt, zwischen 0,860 und 5,000. — Sie sind mit besonders groſser Affinität gegen den Sauerstoff begabt. Viele von ihnen zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser sehr rasch. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff erscheinen meistens als Salzbasen; nur eine hat einen mehr sauren Charakter, und wenige sind Hyper- oder Sub-Oxyde.

Die leichten Metalle sind:

a. *Alkalimetalle,* d. h. aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff entspringen die (I, 460) charakterisirten *Alkalien,* welche als *fixe* oder *feuerbeständige* vom Ammoniak oder flüchtigen Alkali unterschieden werden. Sie zersetzen schon bei 0° das Wasser mit groſser Heftigkeit. — Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium und Calcium.

b. *Erdmetalle,* sofern dieselben mit Sauerstoff die (I, 461) beschriebenen *Erden* erzeugen. Sie zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, meistens leicht in der Wärme, oder bei Zusatz einer Säure. — Magnium, Cerium, Lanthan, Yttrium, Glycium, Alumium, Thorium, Zirkonium und Silicium.

B. *Schwere Metalle.* — Ihr spec. Gewicht liegt zwischen 5,308 und 22,000. Sie sind theils spröde, theils dehnbar; ihr Schmelzpunct ist höchst verschieden. — Manche derselben machen den leichten Metallen den Sauerstoff streitig, während andere nur mit höchst geringer Affinität gegen diesen Stoff begabt sind. — Ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind theils *schwere salzfähige* Metalloxyde, vgl. (I, 461, 494 u. 495), theils *metallische Säuren, Suboxyde* und *Hyperoxyde.*

Die schweren Metalle sind:

a. *Unedle, nicht für sich reducible;* und diese sind

α. *Spröde,* und zwar

αα. *Schwierig schmelzbare.* — Titan, Tantal, Scheel, Molybdän, Vanad, Chrom, Uran und Mangan.

ββ. *Leicht schmelz- oder verdampf-bare.* — Arsen, Antimon, Tellur und Wismuth.

β. *Dehnbare.* — Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer.

b. *Edle, für sich reducirbare Metalle.* — Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

ERSTES CAPITEL.

KALIUM.

Ueber die Reduction der Alkali- und Erd-Metalle:

HUMPHRY DAVY. *Phil. Transact.* 1808, 1; auch *Gilb.* 31, 113; auch *N. Gehl.* 7, 595. — *Phil. Transact.* 1808, 333; auch *N. Gehl.* 9, 484; auch *Gilb.* 32, 365; 33, 257. — *Phil. Transact.* 1809, 39; auch *Schw.* 1, 302 u. 324; auch *Gilb.* 35, 151 und 36, 180. — *Phil. Transact.* 1810, 16; auch *Schw.* 3, 334; auch *Gilb.* 37, 35.
— über die Metalle der Erden. *Gilb.* 37, 186.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD *Recherches physico-chimiques* 1, 74 bis 386. — Ferner *N. Gehl.* 5, 703; auch *Gilb.* 29, 135. — Ferner *Gilb.* 32, 23.
Streitschriften zwischen DAVY und zwischen GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Schw.* 1, 331; auch *Gilb.* 35, 179; — *Gilb.* 36, 204; — *Gilb.* 36, 217; — *Schw.* 1, 338; auch *Gilb.* 36, 222; — und *Gilb.* 36, 232.
BERZELIUS u. PONTIN. *Gilb.* 36, 247.
BERZELIUS. *Gilb.* 37, 416.
ERMAN u. SIMON. *Gilb.* 28, 121.
v. JACQUIN, GRUNER, ERMAN u. SIMON, SEEBECK u. RITTER. *Gilb.* 28, 329 bis 372.
CURAUDAU. *Ann. Chim.* 66, 97; auch *Gilb.* 29, 85; auch *N. Gehl.* 5, 699.
TROMMSDORFF. *Gilb.* 30, 330.
TENNANT. *Ann. Chim* 93, 291.
SEMENTINI. *Gilb.* 47, 225.
LAMPADIUS. *Schw.* 34, 221.
BRUNNER. *Bibl. univ.* 22, 36; auch *Schw.* 38, 517.
WÖHLER. *Pogg.* 4, 23 u. 474.
SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 21, 201.
MANTELL. *Ann. Phil.* 22, 232.
PLEISCHL. *Zeitschr. Phys. v. W.* 2, 307 u. 343; 3, 326.
SCHÄDLER. *Ann. Pharm.* 20, 2.

Potassium, Kalimetall, Kalibasis, Potassium; fälschlich: *Kalihydrür.*

Geschichte. Das Wort *Alkali* wurde von den Arabern dem in der Asche der Strandpflanzen befindlichen kohlensauren Natron gegeben. Diese Benennung wurde dann auch auf das kohlensaure Ammoniak ausgedehnt, so wie auf das kohlensaure Kali in der Asche der Landpflanzen, welches längere Zeit mit dem kohlensauren Natron für einerlei gehalten wurde. Schon frühe fand man, dass diese 3 kohlensauren Alkalien durch Zusammenbringen mit Kalk weit ätzender werden, und man unterschied daher die *milden* (d. h. kohlensauren) Alkalien von den *ätzenden* (d. h. reinen). BLACK zeigte 1756, dass diese Veränderung dadurch bewirkt werde, dass der Kalk den milden Alkalien Kohlensäure entziehe; und die 1764 von MEYER aufgestellte Theorie, als wenn im Gegentheil der gebrannte Kalk den milden Alkalien ein besonderes Princip der Aetzbarkeit, sein *Acidum pingue* mittheile, wurde bald widerlegt und verlassen. — Die ältern Chemiker unterschieden das Ammoniak, als *flüchtiges Laugensalz*, von den 2 *fixen Alkalien*, von denen, nachdem DUHAMEL 1736 und MARGGRAF 1758 ihre Verschiedenheit nachgewiesen hatten, das Kali den Namen des *Pflanzenalkali's*, das Natron den des

Mineralalkali's erhielt, sofern sich das Kali vorzüglich in der Pflanzenasche, das Natron im Steinsalze vorfand. Nachdem jedoch KLAPROTH die Gegenwart des Kali's in mehreren weit verbreiteten Gesteinen, und damit die Uneigentlichkeit des Wortes: *vegetabilisches Alkali* dargethan hatte, so nahm man in Deutschland auf seinen Vorschlag dafür das Wort *Kali* an. Die Franzosen bildeten dagegen aus unserem Wort *Pottasche*, die wahrscheinlich daher ihren Namen hat, dass sie ehedem in eisernen Töpfen gebrannt wurde, das Wort *Potasse*, um hierunter das reine Kali zu verstehen. — Die Alkalien und Erden galten lange für einfache Stoffe, obgleich schon LAVOISIER in ihnen Metalloxyde geahnet hatte, obgleich Andere Stickstoff darin vermutheten, und obgleich TONDI u. A. aus Erden durch heftiges Glühen mit Kohle Metallkönige erhalten haben wollten, die jedoch gröfstentheils aus dem Eisen der Ingredienzien und der Tiegel bestanden zu haben scheinen. H. DAVY gelang es zuerst 1807, mit Hülfe einer starken Volta'schen Batterie, aus dem Kali, Natron, Baryt, Strontian und Kalk die Metalle abzuscheiden, und auch bei den Erden Spuren von Metallisation zu erhalten, welche Versuche besonders durch GAY-LUSSAC u. THÉNARD (welche eine Zeitlang diese Metalle für Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff hielten) und durch BERZELIUS bestätigt und erweitert wurden. Mit dieser Entdeckung war auch die des reinen Kali's und Natrons durch DAVY gegeben, da man zuvor blofs ihr Hydrat gekannt und lange für wasserfreies Alkali gehalten hatte.

Vorkommen. Als schwefelsaures Kali im Alaun, Alaunstein und Polyhalit; als salpetersaures Kali auf der Oberfläche der Erde; als kieselsaures Kali, in Verbindung mit andern Erden, in vielen Steinen, vorzüglich im Apophyllit, Kaliharmotom, Chabasit, Perlstein, Bimstein, Obsidian, Feldspath, Leucit, Glimmer, Lepidolith, Schörl, Hauyn, Pinit, Latrobit, Nephelin; in allen oder den meisten Thonarten, MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 19); in sehr kleiner Menge im Kalkstein der verschiedensten Formationen, im Braunstein, Eisenglanz u. s. w., KUHLMANN; WÖHLER u. BERINGER (*Ann. Pharm.* 41, 124 u. 220); als Chlorkalium von Vulkanen sublimirt und, in kleiner Menge, im Steinsalz; — theils als schwefelsaures Kali, theils als Chlor-, Brom- oder Iod-Kalium, in kleinen Mengen im Meerwasser, im Wasser des todten Meeres, mehrerer Salzsoolen und anderer Mineralwasser. vgl. BRAYLAY und CUFF (*Phil. Mag. Ann.* 5, 411; 7, 9); — in den organischen Körpern, als kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures, salzsaures, salpetersaures und organisch-saures Kali.

Darstellung. 1. Schwach angefeuchtetes Kalihydrat wird in die Kette einer aus 100 bis 200 Plattenpaaren bestehenden Volta'schen Säule auf eine mit dem — Pol verbundene Platinschale gebracht, während ein vom + Pol ausgehender Platindrath es berührt; das Kalihydrat kommt in Fluss; die sich an die Schale ansetzenden Kaliumkügelchen werden, ehe sie verbrennen, hinweggenommen und unter Steinöl gebracht. H. DAVY (I, 405, unten).

2. Man biegt einen inwendig gereinigten Flintenlauf am dicken Ende unter einem sehr stumpfen Winkel nach oben, am dünnen, nur 4 Zoll langen, nach unten, so dass das mittlere Stück horizontal in den Ofen zu liegen kommt. Das mittlere Stück wird mit einem, aus 1 Th. Thon, aus 5 Th. durch ein Haarsieb gesiebtem Sand und aus wenig Pferdemist bestehenden, Kitt umgeben, der langsam getrocknet wird, und dessen Risse man mit frischem Kitt ausfüllt. Das mittlere Stück wird mit ungefähr 400 Gramm oder mehr

Drehspänen, Claviordrath und Feile von Eisen gefüllt (Feile allein verstopft zu sehr); in das obere Ende bringt man 120 Gramm reines Kalihydrat. Das untere Ende steht mit einem kupfernen Behälter, welcher am entgegengesetzten Ende durch eine Röhre das Gas entweichen lässt, in luftdichter Verbindung. Das Feuer wird durch ein Gebläse angefacht bis zum schwachen Weifsglühen; das bis dahin durch feuchte Tücher kühlgehaltene obere Ende lässt man jetzt allmälig warm werden, wo das Hydrat schmilzt, durch das Eisen zersetzt wird, und sich als Wässerstoffgas und Kaliumdampf am unteren Ende der Röhre entwickelt. (*Schema* 80.) Das zu erwartende Kalium beträgt ungefähr 18 Gramm. Gay-Lussac u. Thénard. — Berzelius reinigt den Flintenlauf zuvor von Oxyd, indem er in der Glühhitze, durch Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas hindurchleitet. — Der Process misslingt häufig durch Bersten und Abfallen des Thonbeschlages. Mantell schiebt desshalb eine zuvor gebrannte thönerne Röhre über den Flintenlauf; sie ist etwas weiter, so dass bei der Ausdehnung des Laufes durch die Hitze kein Bersten erfolgen kann. — Man kann auch das Kalihydrat, während die Röhre glüht, durch die obere Oeffnung, die man sogleich wieder verschliefst, in einzelnen Stücken in den Flintenlauf schieben; auch kann man an das untere Ende des Flintenlaufs einen kurzen gläsernen Vorstofs (einen abgesprengten Retortenhals) schieben, der in das Steinöl einer gläsernen Vorlage ein wenig eintaucht; so lässt sich an der Entwicklung der Gasblasen und an dem Erscheinen von Kalium-Tropfen der Gang der Arbeit erkennen. Gm. — Die von Tennant empfohlene Methode, in einem unten verschlossenen kurzen Flintenlaufe, der sich oben in eine enge Röhre endigt, ein Gemenge aus Kalihydrat und Eisenfeile bis zum Weifsglühen zu erhitzen, scheint nicht so ausführbar.

3. a. *In einem* kurzen beschlagenen Flintenlaufe wird ein mit wenig Oel befeuchtetes Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und Kohle, oder blofs geglühter Weinstein bis zum Weifsglühen erhitzt, und das in Dämpfen aufsteigende Kalium wird durch dicke, kalte, immer erneuerte Eisenstangen aufgefangen, die man 1 Linie hoch über das Gemenge hält, und von denen man die sublimirten Kaliumtropfen unter Steinöl mit einem Messer abschabt. Curaudau. — (*Schema* 82). — Die Masse darf im Flintenlaufe nicht eingepresst sein, sonst wird sie oft durch Gasbildung herausgeschleudert. — Man erhält sehr wenig, mit viel kohliger Materie gemengtes Kalium.

b. Nach der von Wöhler verbesserten Brunner'schen Methode bringt man 6 Pfund Weinstein, der so eben in einem bedeckten Tiegel geglüht und noch mit Kohlenpulver gemengt worden ist, in eine schmiedeiserne Quecksilberflasche, versieht diese mit einer eingeschraubten, höchstens 5 Zoll langen, eisernen Röhre, legt sie, hinten durch einen Stein gestützt, in einen sehr gut ziehenden, mit weitem Rost und 10 Fufs hohem Abzugsrohre versehenen Windofen, so dass die Röhre durch die vordere Wand hindurchgeht, erhitzt bis zum Erscheinen eines sich von selbst entzündenden Gases und grüner Dämpfe, verbindet jetzt das vordere Ende der Röhre mit einem kupfernen oder eisernen, Steinöl hal-

tenden Behälter, der unten mit, oft zu erneuendem, Wasser umgeben ist, und einen Ausgang für das sich entwickelnde Kohlenoxydgas hat.

In Liebig's Laboratorium hat der Ofen die Einrichtung, dass statt mit Kohlen- oder Kooken-Feuer, mit Flammenfeuer erhitzt wird.

Die Quecksilberflasche hält meistens noch Quecksilberkügelchen, die durch vorheriges Glühen und Herausblasen des Quecksilberdampfes mit dem Blasebalg entfernt werden. — Statt der Quecksilberflasche empfiehlt Kukla (*Zeitschr. Phys. v. W.* 5, 466) eine aus dickem Eisenblech selbst verfertigte Flasche. — Da die Flaschen allmälig verbrennen und ein Loch bekommen, so dass sie nur 1 bis 2 Operationen aushalten, so hat man empfohlen, sie mit Kitt zu überziehen, der jedoch, wegen des leichten Abfallens, keinen grofsen Schutz zu gewähren scheint. Schädler und Werner (*J. pr. Chem.* 14, 267) umgeben die Flasche zuerst mit einem Drathnetz; hierauf trägt Ersterer einen Kitt aus 2 Th. zerstofsenen hessischen Tiegeln, 1 Th. Pfeifenthon und etwas Kuhhaaren; Letzterer 2- bis 3-mal einen dünnen Brei von grobem Quarzsand und wenig Thon. — Anthon (*Repert.* 58, 312) überzieht die Flasche, ohne Drathnetz, mit einem Gemenge aus Lehm und Sand; Gale (*Sill. amer. J.* 19, 205; 21, 60) mit einem Kitt aus gleichen Theilen Sand, Thon und Seifenstein.

Werner mengt 10 Unzen Weinsteinkohle mit 20 Unzen feinem und 3 Unzen grobem (linsengrofsen) Kohlenpulver, und so viel Wasser, dass die Masse nicht staubt. — Statt des geglühten Weinsteins dient auch ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, z. B. 3 ℔ gereinigte Pottasche, in Wasser gelöst, mit $^{5}/_{4}$ ℔ feinem Kohlenpulver unter Umrühren mit einer eisernen Spatel im eisernen Kessel eingedickt, noch mit $^{5}/_{4}$ ℔ grobem Kohlenpulver gemengt, und völlig ausgetrocknet. Ein Ueberschuss von Kohle hindert, wie Schädler zeigte, die schnelle Verstopfung der mit der Quecksilberflasche verbundenen Röhre durch kohlige Massen; auch hindert er das Schmelzen und Ueberfliefsen des Inhalts der Flasche. — Kukla dampft die Lösung von 3 Th. Pottasche in Wasser mit 1 Th. Mehl zur Trockne ab, verkohlt den Rückstand, und trägt ihn, nach dem Erkalten mit so viel Wasser befeuchtet, dass er nicht staubt, in die Flasche. — Zusatz von Eisenfeile, selbst bei Anwendung von Kalihydrat, hat keinen Nutzen, weil das Eisen bei der Hitze des Windofens noch nicht zersetzend wirkt. Brunner.

Je kürzer und weiter das eiserne Rohr ist, welches die Flasche mit der Vorlage verbindet, desto weniger leicht verstopft es sich. Es wird in die Flasche entweder eingeschroben, oder eingeschliffen; falls der Schluss nicht genau ist, wird die Fuge mit Thon verstrichen. — Die Flasche berührt beinah die vordere Wand des Ofens, durch welche das Rohr tritt. Diese Wand besteht aus dünnen Dachziegeln, oder aus einem Stück eines grofsen Graphittiegels, oder aus einer Eisenplatte. Die Oeffnung, durch welche das Rohr geschoben ist, wird mit Lehm verstrichen. Gleich aufserhalb des Ofens ist das Rohr mit einem angelötheten 4eckigen Stück Eisen umgeben, um mittelst eines Schlüssels von der Flasche abgeschraubt werden zu können. Diesem ganz nahe kommt der Hals der Vorlage, welcher das Rohr 1 Zoll lang gut schliefsend in sich aufnimmt und bis in den Anfang der Vorlage treten lässt.

Die Vorlage besteht am besten aus 2 kupfernen Kasten; der untere, nach oben offene, ist zu $^{1}/_{3}$ bis $^{1}/_{2}$ mit Steinöl gefüllt; der obere, der nach unten offen ist, und in den untern lose bis auf den Boden desselben hinein passt, so dass das Steinöl die Verschliefsung bewirkt, hat zu oberst auf 3 Seiten 3 Oeffnungen; in die eine tritt das eiserne Rohr; dieser gegenüber befindet sich eine etwas kleinere, mit einem Korkstöpsel verschliefsbare Oeffnung. Durch diese wird, so oft sich das eiserne Rohr mit kohliger Masse zu verschliefsen beginnt, ein Hohlbohrer mit einem langen hölzernen Queergriff bis in das eiserne Rohr

geschoben und umgedreht, bis das Rohr wieder völlig Luft hat. Dieses Ausbohren muss vorgenommen werden, so oft man aus der schwächeren Gasentwicklung auf anfangende Verstopfung schliefsen darf. Ist diese einmal völlig eingetreten, so ist das Oeffnen der Röhre schwierig, oder nicht mehr möglich, und wenn es gelingt, das Rohr zu öffnen, kann durch das in der Flasche comprimirt gewesene Gas brennende Kaliummasse mit Gewalt herausgeschleudert werden und Verletzung veranlassen. Man muss daher die Hände mit Handschuhen versehen, und zur Seite stehen, um nicht vom Schusse getroffen zu werden. Das am Bohrer hängende Kalium schabt man schnell unter Steinöl ab, welches sich in einer Reibschale befindet, die man, wenn es sich entflammt, mit einer Platte zudeckt.

Durch die dritte, seitliche, Oeffnung des obern Theils der Vorlage entweicht das Kohlenoxydgas. Dieses enthält, aufser Steinöldampf, einen grauen Nebel von Krokon-Substanz, wodurch es leicht entzündlich wird; es zeigt daher beim Austritt aus der Oeffnung der Vorlage, weil es noch heifs ist, eine langsame Verbrennung mit dunkelrothem Lichte, die aber oft in die rasche mit lebhaft leuchtender Flamme übergeht. — Um diese Entzündung zu verhüten, und zugleich, um die Krokonsubstanz zu gewinnen, leite man das Gas aus der dritten Oeffnung durch eine 3 Fufs lange blecherne Röhre in eine eiserne Flasche. In ihnen setzt sich viel Krokonsubstanz an, und das aus der offenen Flasche austretende Kohlenoxydgas entzündet sich nicht mehr, wegen gröfserer Abkühlung und geringeren Gehalts an Krokonsubstanz, die ihm jedoch noch einen besondern Geruch und die Eigenschaft ertheilt, zum Husten zu reizen. Glasrohr und Glasflasche sind zu vermeiden, weil die sich absetzende Krokonsubstanz, nachdem sie später aus der Luft wenig Feuchtigkeit angezogen hat, theils von selbst, theils beim Auswaschen mit Wasser, heftig explodirt, und die Glasgefäfse zerschmettert.

Der untere Theil der Vorlage befindet sich in einer mit kaltem Wasser oder Eis gefüllten eisernen Schale; man erneuert das Wasser oder das Eis fleifsig, jedoch mit gröfster Vorsicht, dass zwischen dem äufsern und innern Theil der Vorlage kein Wasser in dieselbe gelangt.

Das anzuwendende Steinöl muss durch Rectification gereinigt und frei von Wasser sein; das bei der Rectification zuletzt Uebergehende hat wegen seiner geringeren Flüchtigkeit den Vorzug.

Bei zu schwachem Feuer erfolgt die Zersetzung des Kali's nicht genügezd; bei zu starkem verbrennt die Quecksilberflasche zu schnell. Man gebe die Kohlen fleifsig nach, damit nicht nach zu starkem Niederbrennen todte Kohlen die Flasche abkühlen und den Gang für einige Zeit unterbrechen. Es dauert 3 bis 4 Stunden, bis sämmtlicher Inhalt der Retorte zersetzt ist. Häufig jedoch wird die Operation früher unterbrochen, wenn entweder die Quecksilberflasche ein Loch bekommt, oder die Verstopfung des Rohrs nicht mehr zu beseitigen ist. In letzterm Falle lässt man den beweglichen Rost unter der Quecksilberflasche herunterfallen oder zieht die Roststäbe heraus, damit das sich entwickelnde Gas sie nicht zersprenge. Meistens bahnt sich dieses jedoch durch die Schraubenwindung zwischen Flasche und Rohr einen Weg.

Sobald die Masse erschöpft, oder eine jener Unterbrechungen eingetreten ist, nimmt man die eiserne Schale mit Wasser unter der Vorlage hinweg, hält ihre beiden Theile mittelst eines Tuches fest, zieht den obern Theil von dem eisernen Rohr ab, wozu oft leise Hammerschläge erforderlich sind, verschliefst diese Mündung der Vorlage mit einem Stöpsel und lässt sie ein wenig abkühlen. Hierauf nimmt man sogleich den obern Theil der Vorlage aus dem untern heraus, befeuchtet die an beide Theile angesetzte Masse schnell mit Steinöl, damit sie sich nicht an der Luft entzündet, kratzt sie ab, und bringt sie schnell unter Steinöl. Die hierbei oft eintretende Entzündung des Steinöls löscht man durch Bedecken der Behälter mit Brettchen oder mit einem Tuch.

Verfährt man auf diese Weise, so erfolgt keine Explosion. Lässt man dagegen die Vorlage lose verschlossen längere Zeit, z. B. über Nacht, stehen, so treten dann beim Auseinandernehmen oft die gefährlichsten Explosionen ein, bei welchen verbrennende Kaliummasse mit gröfster Heftigkeit herausgeschleudert wird. Diese Explosion lässt sich nicht von der Bildung einer Knallluft (durch Beimengung der atmosphärischen Luft zum Wasserstoffgas, welches durch das Kalium aus der Feuchtigkeit der Luft entwickelt wird, und zum Steinöldampf) ableiten. Eine solche Knallluft könnte nicht so heftig wirken, und nicht einen grofsen Theil der Masse selbst herausschleudern. Oft erfolgt auch die Explosion erst längere Zeit nach dem Oeffnen, wo die Knallluft längst entwichen sein muss. Die Masse selbst muss durch das langsamere Hinzutreten der feuchten Luft explodirend geworden sein; beim Oeffnen erfolgt dann rascherer Luftzutritt, und bald bewirkt schon dieser, bald das nachherige Abkratzen, besonders wenn die Masse nicht fleifsig mit Steinöl getränkt wird, Entzündung und Explosion. Ueber diese Gefahren s. vorzüglich Pleischl (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 326).

Der Inhalt der Vorlage besteht aus Kaliumkugeln und aus einer kohligen Masse, welche Kalium und Krokonsubstanz beigemengt enthält. — Man sucht die Kaliumkugeln mittelst einer Zange heraus, schlemmt von ihnen das anhängende schwarze Pulver mit Steinöl fort und bewahrt sie in einer verschlossenen Flasche unter Steinöl.

Die schwarze Masse dient entweder, um mittelst der Destillation, s. u., noch Kalium zu gewinnen, oder wenn sie ärmer daran ist, um mittelst Lösung in Wasser rhodizon- oder krokon-saures Kali daraus darzustellen. s. *Rhodizonsäure* und *Krokonsäure*.

Auch aus dem eisernen Rohr, welches man so bald als möglich von der aus dem Feuer genommenen Flasche abschraubt, lässt sich nach dem Abkühlen und Tränken des Inhalts mit Steinöl oft noch unreines Kalium herauskratzen.

Pleischl erhielt von 36 Unzen Weinsteinkohle (aus 6 ℔ Weinstein dargestellt) mit 6 Unzen Kohle gemengt, 9¼ Unzen Kalium, also 9,2 Procent. Dabei wurden 96 bis 120 ℔ Kohle verbrannt. Da 100 Th. Weinstein 21 Th. Kalium halten, so ist dieses beinah die Hälfte. Viel mehr ist nicht wohl zu erwarten wegen des vielfachen Verlustes durch das Bohren, durch die Bildung von Krokonsubstanz u. s. w. In den meisten Fällen ist die Ausbeute viel geringer.

Reinigung. Das nach 3) erhaltene Kalium hält kohlige Materie mechanisch beigemengt und nach Einigen auch chemisch gebunden; die beigemengte Krokonsubstanz ertheilt dem Wasser, worin man das Kalium bringt, eine rothgelbe Farbe.

Reinigung durch Filtration. Man bindet das unreine Kalium in ein Leinwandsäckchen, erhitzt es unter Steinöl auf 60 bis 65° nnd presst es mittelst einer hölzernen Zange aus. (Der schwarze Rückstand hält noch Kalium, durch Destillation zu gewinnen.) Das durch Auspressen erhaltene Kalium ist so frei von Kohle, wie das durch Destillation gereinigte, doch geht beim Auspressen mehr durch Oxydation verloren. Pleischl.

Reinigung durch Destillation. Hierdurch lässt sich nicht blofs das reinere Kalium völlig von kohliger Materie befreien, sondern auch aus der kohligen Masse noch viel Kalium gewinnen. Zur Destillation eignen sich eiserne Gefäfse viel besser als gläserne. In die weite Oeffnung einer schmied- oder guss-eisernen Flasche ist ein gebogener kurzer Pistolenlauf eingeschmirgelt. Man füllt die Flasche mit dem Kalium oder der kohligen Substanz, und erhitzt sie nach dem

Aufsetzen des Rohrs in schiefer Lage in einem kleinen Windofen sehr langsam bis zum starken Rothglühen. Zuerst geht in das vorgelegte Glas das dem Kalium anhängende Steinöl über; hierauf folgt das Kalium. Ein Theil desselben erstarrt im Rohr, daher zuletzt der gröfsere Theil desselben ebenfalls mit Feuer zu umgeben ist. Um die Entzündung des Steinöls in der Vorlage zu hindern, ist es gut, an das Ende des Pistolenlaufs einen kurzen abgesprengten Retortenhals mittelst Amianths zu befestigen, und diesen in die eng anpassende Vorlage treten zu lassen, so dass er ein wenig in das Steinöl eintaucht. — Hat man auf diese Weise die schwarze Masse der Destillation unterworfen, so kann sie, nach dem Erkalten der Luft dargeboten und dann gekratzt, auch noch gefährliche Explosionen veranlassen.

Das erhaltene Kalium wird unter Steinöl in verschlossenen, nur wenig Luft haltenden Gefäfsen oder in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt.

Eigenschaften. Silberweifs, stark glänzend. Spec. Gewicht 0,86507 GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Krystallisirt bei der Sublimation in Würfeln; auch zeigt seine Schnittfläche Würfelzeichnungen, PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 1); zeigt auf dem Bruche kleine glänzende Krystallflächen. H. DAVY. — Ist bei 0° brüchig; wird bei + 19° weich wie Wachs, bei 25° unvollkommen, bei 58° vollkommen flüssig. — Verdampft bei einer dem Rothglühen nahen Hitze in grünen Dämpfen und lässt sich überdestilliren. — Sehr guter Leiter der Wärme, vollkommener Leiter der Elektricität. H. DAVY.

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

A. *Kaliumsuboxyd.*

Bildet sich: 1. Wenn man Kalium in dünnen Blättchen in einem verschlossenen Gefäfse mit wenig Luft in Berührung lässt. — 2. Wenn man Kalium-Oxyd oder -Hyperoxyd, mit Kalium gemengt, erhitzt. — Bläulichgraue, nicht metallglänzende, spröde Masse, an spec. Gewicht das Kalium übertreffend. Sehr schmelzbar. — Verbrennt in der Luft, oft schon bei 20 bis 25°, zu Hyperoxyd; zersetzt das Wasser, ohne sich dabei zu entzünden. H. DAVY; GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Vielleicht ein Gemenge aus Kalium und Kali.

B. *Kali.* KO.

Kaliumoxyd, vegetabilisches Alkali, Pflanzenlaugensalz, fixes Pflanzenalkali, Potasse, Oxyde de potassium, Kali, Potassa.

Bildung. 1. Kalium, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit feuchter Luft oder feuchtem Sauerstoffgas, wird unter allmäliger Zersetzung eines Theils des Wassers

zu Kalihydrat. In kalter, trockener Luft bleibt es unverändert. BONSDORFF. Es zersetzt das Wasser unter heftiger Erhitzung, welche, bei hinzutretendem Sauerstoffgase, Entzündung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und des Kaliums selbst veranlasst. Lässt man Kalium unter Quecksilber in eine mit Wasser gefüllte Glocke treten, so löst es sich unter Erhitzung und stürmischer Wasserstoffgasentwicklung zu Kali auf. — Kalium, auf Wasser geworfen, verbrennt mit weifsem, rothem und violettem Lichte; das übrigbleibende glühende Kügelchen von Kalium-Hyperoxyd löst sich zuletzt im Wasser mit Explosion auf. Auf Eis erfolgt dieselbe Entzündung. — Schlägt man auf die auf dem Wasser schwimmende brennende Kaliumkugel mit einer Spatel, so erfolgt eine Explosion. COUERBE. — Wirft man ein Kaliumkügelchen so auf eine mit Wasser benetzte Fläche, dass es von da auf eine trockne Stelle gelangt, so fährt es fort zu brennen; das Kalium entwickelt also zuerst Wasserstoffgas, welches nebst dem Kalium durch die erzeugte Hitze entzündet wird, und die weitere Feuerentwickelung ist vorzüglich von der Verbrennung des Kaliums abzuleiten. Die verdünnten Säuren verhalten sich wie reines Wasser, nur disponiren sie das Kalium, vermöge ihrer Affinität zum Kali, zu einer noch rascheren Oxydation. Die Bewegungen des Kaliums auf Quecksilber (I, 337). — 2. Das Kalium zersetzt theils bei der gewöhnlichen, theils bei einer höchstens bis zur Rothglühhitze erhöheten Temperatur das Kohlenoxyd und die Kohlensäure (*Schema* 21), die Borax-, Phosphor-, schweflige und Schwefel-Säure, das Stickoxydul- und Stickoxyd-Gas, die salpetrige und Salpeter-Säure (die concentrirte mit sehr gefährlicher Explosion, KUHLMANN), die arsenige, Arsen-, Molybdän-, Scheel- und Chrom-Säure; ferner die Oxyde des Titans, Chroms, Urans, Mangans, Kobalts, Tellurs, Wismuths, Zinks; die 3 Antimon-, 2 Zinn-, 3 Blei-, 2 Eisen- und 2 Kupfer-Oxyde; das Nickeloxyd, die 2 Quecksilberoxyde, das Silber- und Platin-Oxyd. In den meisten Fällen findet hierbei vollständige Reduction des schweren Metalls statt. Auch das in einem Glase enthaltene Bleioxyd wird durch erhitztes Kalium reducirt. — Endlich zersetzt das Kalium in der Hitze alle kohlensaure, phosphorsaure, schwefligsaure, schwefelsaure, salpetersaure, arsenigsaure und arsensaure Salze (nicht die boraxsauren); es entzieht dabei nicht blofs der Säure den Sauerstoff, sondern auch der Basis, wenn diese ein schweres Metalloxyd ist. — Bei den meisten der angeführten Zersetzungen findet Feuerentwicklung statt, und das Product ist meistens Kaliumoxyd, theils rein, theils mit einem unzersetzt gebliebenen Theile der andern Sauerstoffverbindung verbunden. H. DAVY; GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Darstellung. 1. Man bringt 39,2 Th. (1 At.) Kalium zu 9 Th. (1 At.) Wasser bei abgehaltener Luft, oder man erhitzt 39,2 Th. (1 At.) Kalium mit 56,2 (1 At.) Kalihydrat. — 2. Man erhitzt heftig das Kaliumhyperoxyd. H. DAVY.

Eigenschaften. Grauer, nicht metallischglänzender, fester, spröder Körper, von muschligem Bruche. Härter und, wie

es scheint, auch schwerer, als Kalihydrat. — Schmilzt etwas über der Rothglühhitze; verdampft nur in sehr hoher Temperatur. H. DAVY. Spec. Gew. ungefähr 2,656, KARSTEN. — Geruchlos; schmeckt sehr ätzend, zeigt in Verbindung mit Wasser unter allen Alkalien die zerstörendsten Wirkungen auf thierische Stoffe. — Färbt, in Wasser gelöst, gleich andern Alkalien, durch Säuren geröthete Lackmustinctur wieder blau, Fernambuk-Infus roth, Veilchen- oder Rothkohl-Infus grün und Curcuma-Infus braunroth. Die Gränze dieser Reactionen auf, mit diesen Flüssigkeiten gefärbtes, Papier findet statt bei folgenden Verdünnungen: Rothkohlpapier bei 1 Th. wasserfreiem Kali auf 9000 Th. Wasser; Fernambukpapier: 24000 Th. Wasser; Curcumapapier: 36000 Th. Wasser, und geröthetes Lackmuspapier: 75000 Th. Wasser. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 49). — Die nicht zu verdünnte Kalilösung gibt Niederschläge mit folgenden Flüssigkeiten: Ueberchlorsäure: krystallischer Niederschlag von überchlorsaurem Kali. — Ueberschüssige Kieselflusssäure: durchsichtiger gallertartiger, schwer zu erkennender Niederschlag von Fluor-Silicium-Kalium, der bei Zusatz von Ammoniak trüb und deutlicher wird. — Ueberschüssige concentrirte schwefelsaure Alaunerde, nach vorherigem Zusatz einer Säure: krystallischer Niederschlag von Alaunoktaedern. — Wässriges Zweifach-Chlorplatin: hellgelber pulvriger, oder, wenn er sich langsamer erzeugt, pomeranzengelber krystallischer Niederschlag von Chlor-Platin-Kalium. — Ueberschüssige concentrirte Weinsäure: krystallischer Niederschlag von Weinstein. — Kohlensticksäure: gelbe Nadeln von kohlensticksaurem Kali. — Bei grofser Verdünnung der Kalilösung entstehen die Niederschläge erst nach längerer Zeit, bei noch gröfserer gar nicht.

	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY.	GAY-LUSS. u. THÉNARD.
K	39,2	83,05	83,0484	85	83,371
O	8	16,95	16,9516	15	16,629
KO	47,2	100,00	100,0000	100	100,000

(KO = 489,92 + 100 = 589,92. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch Elektricität. — 2. Durch weifsglühendes Eisen oder Zink. — 3. Durch weifsglühende Kohle. — 4. In der Glühhitze durch Chlor in Chlorkalium und Sauerstoffgas (*Schema* 8); — durch Schwefel in Schwefelkalium und schwefelsaures Kali; — durch Phosphor in Phosphorkalium und phosphorsaures Kali.

Verbindungen. a. Mit Wasser.

α. *Kalihydrat.* *Aetzstein, Lapis causticus.*

Bildet sich beim Aussetzen des Kaliums an feuchte Luft. — 1 At. trocknes Kali erhitzt sich mit 1 At. Wasser bis zum glühenden Schmelzen des erzeugten Hydrats. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Aus kohlensaurem Kali. — Man erhitzt in einem mit gut schliefsendem Deckel versehenen eisernen Kessel

1 Th. kohlensaures Kali mit 12 Th. Wasser bis zum Kochen, und fügt hierzu nach und nach einen Kalkbrei, durch Uebergiefsen von ²/₃ Th. gebranntem Kalk mit seiner 3fachen Menge warmem Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefäfse, bis er zu einer zarten Masse zergangen ist, erhalten; nach jedesmaligem Zufügen von Kalkbrei kocht man einige Minuten, damit sich der kohlensaure Kalk verdichtet und gut absetzt. Ist aller Kalk hinzugefügt, so kocht man bei bedecktem Kessel noch ¼ Stunde, lässt die Kalkmasse sich setzen, und zieht die Aetzlauge, welche, in Salzsäure gegossen, nicht mehr brausen und das Kalkwasser nicht oder sehr wenig trüben darf (sonst ist noch längeres Kochen und vielleicht Zusatz von noch etwas Kalkmilch erforderlich), mittelst eines mit Wasser gefüllten Schenkelhebers in verschliefsbare Flaschen ab. Der Rückstand wird noch 1- bis 2-mal mit kleineren Mengen von Wasser, jedesmal ½ Stunde gekocht, und durch Subsidiren und Decanthiren vom Kali befreit. In den Flaschen setzt sich noch der Rest des Kalkes ab; die hiervon decanthirte Flüssigkeit wird zuerst in bedeckten eisernen Kesseln rasch eingekocht, falls sie sich getrübt hat, noch einmal in verschlossenen Flaschen subsidirt und decanthirt, und endlich in einer Silberschale rasch eingekocht, bis das zurückbleibende ölige Hydrat als Ganzes in weifsen Nebeln zu verdampfen beginnt. vgl. Mohr (*Ann. Pharm.* 23, 338).

Bringt man nicht zuvor gelöschten Kalk, sondern gepulverten gebrannten Kalk in die Lösung des kohlensauren Kali's, so vertheilt er sich nicht gehörig, der gröfsere Theil bleibt unwirksam, es ist daher eine viel gröfsere Menge Kalk nöthig, um alle Kohlensäure zu entziehen, und hierdurch wird die Scheidung der Lauge vom Kalkniederschlag sehr erschwert. — Bei zu wenig Wasser wird dem Kali die Kohlensäure unvollständig entzogen, bei blofs 4 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali gar nicht mehr; umgekehrt entzieht concentrirte Aetzlauge dem kohlensauren Kalk die Säure. Liebig (I, 124). Ist 1 Th. kohlensaures Kali in 4 Th. Wasser gelöst, so entzieht ihm das Kalkhydrat beim Kochen blofs ¾ der Kohlensäure; bei 5 Th. Wasser ²⁰/₂₁, bei 8 Th. fast alle. Watson (*Phil. Mag. J.* 3, 314). Bei 10 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali entzieht ihm der Kalk die Kohlensäure noch nicht vollständig, dagegen bei 50 Th. Wasser. Mitscherlich (*Lehrb.* 2, 15). — Man kann zwar auch bei gewöhnlicher Temperatur den Kalk mit der Lösung des kohlensauren Kali's in verschlossenen Gefäfsen zusammenbringen; aber in diesem Falle erfolgt die Zersetzung langsamer und erfordert öfteres Schütteln, und der sich bildende kohlensaure Kalk bleibt lockerer und erschwert das Decanthiren. Auch ist zu beachten, dass das meiste kohlensaure Kali Kieselerde beigemischt enthält; bei hinreichendem Kochen, nicht in der Kälte, wird dieselbe vollständig gefällt, indem sie mit dem überschüssigen Kalk und mit Kali eine unlösliche Verbindung erzeugt; eben so verhält es sich mit etwa vorhandener Alaunerde. vgl. Bucholz (*Taschenb.* 1812, 156), Döbereiner (*Schw.* 10, 113). — Das Decanthiren der Lauge ist dem Durchseihen durch einen Spitzbeutel von gebleichter Leinwand vorzuziehen, weil die Lauge aus dem Leinen moderartige Materie auszieht und sich gelb färbt, und weil hierbei der Luftzutritt weniger abgehalten werden kann. — Da die Kalilauge die Kohlensäure der Luft höchst begierig aufnimmt, so darf sie

der Luft nur so wenig als möglich dargeboten werden. Während des Abdampfens zieht sie immer wieder etwas Kohlensäure an, wofern dieses nicht in einer silbernen Blase mit Helm vorgenommen wird. Der gröfsere Theil des beigemischten kohlensauren Kali's scheidet sich nach dem Einkochen der Aetzlauge bis zur Oeldicke in festen, aufschwimmenden Theilchen ab, die sich mit der Spatel abheben lassen. — Wendet man als kohlensaures Kali gemeine oder gereinigte Pottasche an, so geht das darin enthaltene Chlorkalium und schwefelsaure Kali in das Kalihydrat über. Um daher reines Kalihydrat zu erhalten, ist reines kohlensaures Kali nöthig.

Aber auch aus unreinem kohlensauren Kali läfst sich nach Berthollet's Weise (*Crell Ann.* 1786, 2, 211) ziemlich reines Kalihydrat, die *Potasse à l'Alcool* bereiten: Man dampft die, wie oben erhaltene, Aetzlauge zur Syrupdicke ab, schüttelt sie in verschlossenen Flaschen mit $\frac{1}{3}$ Weingeist, und läfst das Gemisch sich setzen. Es bilden sich 2 Schichten; die untere hält kohlensaures, salzsaures und schwefelsaures Kali und noch etwas ätzendes Kali in Wasser gelöst, nebst einem Niederschlag, der Kalk, Eisenoxyd und schwefelsaures Kali halten kann; die obere Schicht ist eine Lösung von ätzendem Kali und etwas Chlorkalium in Weingeist. Diese wird abgegossen und in einer silbernen, mit Helm versehenen Blase durch Destillation vom meisten Weingeist befreit, dann in einer silbernen Schale vollends eingekocht bis zu anfangendem Verdampfen des Hydrats, worauf man die aufschwimmende, durch Zersetzung von Weingeist erzeugte harzige Materie abhebt, und das Hydrat auf Platten ausgiefst. Dasselbe ist frei von schwefelsaurem Kali, hält aber Chlorkalium und Spuren von kohlensaurem und essigsaurem Kali.

2. Aus schwefelsaurem Kali. — Man löst so lange gepulverte Krystalle von schwefelsaurem Kali in concentrirtem Barytwasser, bis eine Probe der Flüssigkeit salzsauren Baryt fällt, der mit viel Salzsäure übersättigt ist, ein Beweis, dass etwas schwefelsaures Kali unzersetzt geblieben ist; hierauf fügt man zur Flüssigkeit vorsichtig noch so viel Barytwasser, bis gerade alles schwefelsaure Kali zersetzt ist; lieber etwas zu viel. Die decanthirte Lauge wird abgedampft, wobei der etwa überschüssige Baryt durch die Kohlensäure der Luft gefällt wird. Schubert (*J. pr. Chem.* 26, 117). Diese Weise ist kostbarer, liefert aber, vorausgesetzt, dass reines Barytwasser angewandt wird, ein reines Präparat, da sich das schwefelsaure Kali leichter völlig rein erhalten lässt, als das kohlensaure.

Das Kalihydrat wird in luftdicht verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt.

Verunreinigungen. Kohlensaurer Kalk, vom ungenauen Decanthiren herrührend; *Eisenoxyd*, wenn man die Aetzlauge im eisernen Kessel so weit abdampft, dass sie das Eisen angreift. Sie bleiben gleich andern zufällig beigemengten unlöslichen Körpern beim Auflösen in Wasser zurück. — *Kaliumhyperoxyd.* Entsteht in kleiner Menge in der letzten Periode des Abdampfens an der Luft. Daher entwickelt das Kalihydrat beim Auflösen in Wasser Sauerstoffgas. Der, in eisernen Gefäfsen abgedampfte, Aetzstein der Apotheker entwickelt besonders viel, und seine Menge scheint mit der Menge des sich ausscheidenden Eisenoxyds in einem geraden Verhältnisse zu stehen. Graham (*Edinb. J. of Sc.* 7, 187), J. Davy (*N. Edinb. Phil. J.* 6, 132). [Der Umstand mit dem Eisenoxyd lässt vermuthen, dass sich eisensaures Kali gebildet hat.] — *Kohlensaures Kali.* Die Auflösung braust mit Säuren auf. — *Schwefelsaures Kali.* Sie fällt salzsauren Baryt, auch beim Ueberschuss von

verdünnter Salzsäure. — *Chlorkalium.* Sie fällt, auch sehr verdünnt, Silberlösung bei überschüssiger Salpetersäure. — *Salpetersaures Kali.* Sie zeigt die Reactionen der salpetersauren Salze (I, 813). — *Einige schwere Metalloxyde.* Die mit Essigsäure übersättigte Lösung wird durch Hydrothion oder Hydrothion-Ammoniak gefällt.

Das Kalihydrat ist ein weifser, harter und spröder Körper, von 2,1, DALTON, spec. Gewicht und oft faserigem Gefüge. Es schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einem wasserhellen Oel, und verdampft in der Rothglühhitze in weifsen scharfen Dämpfen. Das Kalihydrat, an einem Platindrath in die Löthrohrflamme gebracht, färbt sie violett. FUCHS.

	Berechnung.	H. DAVY.	GAY-LUSSAC u. THÉNARD.	BERTHOLLET.	DARCET.	
KO	47,2	84	83 bis 82	81,55 bis 79,28	86,36	73 bis 72
HO	9	16	17 — 18	18,45 — 20,72	13,64	27 — 28
KO,HO	56,2	100	100 — 100	100,00 — 100,00	100,00	100 — 100

Der Wassergehalt des Kalihydrats wird vorzüglich aus dem Gewichtsverluste erkannt, den es beim Glühen mit verglaster Boraxsäure oder mit Kieselerde erleidet. — Beim Glühen mit Kohle verwandelt es sich nach BUSSY (*J. Pharm.* 8, 266), unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffgas [?], in kohlensaures Kali.

β. Krystallisirtes Kali. *Aetzsalz.* — Schiefst an beim Erkälten einer concentrirten Aetzlauge. LOWITZ (*Crell Ann.* 1796, 1, 306). — Wasserhelle, sehr spitze Rhomboeder mit abgestumpften Scheitelkanten. Verwittert im Vacuum über Vitriolöl zu einer undurchsichtigen Masse, welche auf 78,6 Th. Kali 21,4 Th. Wasser hält. PH. WALTER (*Pogg.* 39, 192).

			WALTER.
KO	47,2	51,19	49,9
5HO	45	48,81	50,1
Krystallisirt	92,2	100,00	100,0

γ. Wässriges Kali. *Liquides Kali, Kalianflösung, Aetzlauge, Seifensiederlauge*, und, bei einer gewissen Concentration, *Meisterlauge.* — Kali, Kalihydrat und Kalikrystalle zerfliefsen rasch an der Luft; die beiden ersten lösen sich unter beträchtlicher Erhitzung, die Krystalle unter starker Erkältung in Wasser auf. 1 Th. Kalihydrat bedarf nur ½ Th. kalten Wassers zur Auflösung. LOWITZ. — *Darstellung* (II, 12). Die Lauge wird in Flaschen mit Glas- oder Kork-Stöpseln aufbewahrt. In beiden Fällen darf nichts von der Lauge an den Stöpsel kommen; denn der Glasstöpsel wird sonst in einiger Zeit so fest gekittet, dass er sich nicht mehr herausziehen lässt, und der Korkstöpsel wird zerfressen, und ertheilt der Lauge eine braune Farbe. — Viele Flaschen aus weifsem Glas, in denen die Lauge aufbewahrt wird, bekommen eine Menge Risse. — Aus der Lauge setzen sich beim längeren Aufbewahren oft bräunlich-weifse Häute ab; ich fand solche aus Kieselerde mit wenig Alaunerde, Kalk, Kali, Eisenoxyd und einer Spur Kupferoxyd bestehend; sie rühren vielleicht von der Wirkung des Kali's auf das Glas her.

Farblose, bei gröfserer Concentration ölartige Flüssigkeit, von bedeutendem specifischen Gewichte. — Eine aus gleichen Theilen Kalihydrat und Wasser bestehende Flüssigkeit gefriert noch nicht bei —54°. GUYTON-MORVEAU. 1 Maafs Kalilauge von 22° BM.

verdichtet sich mit 1 M. Wasser um 0,045 des Volums des Wassers unter Austreibung aller vom Wasser absorbirt gewesenen Luft. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 50, 305).

Gehalt des wässrigen Kali's an trocknem Kali.

Dalton (*System* 2, 293).			Tünnermann (*N. Tr.* 18, 2, 5); bei 15°.			
Sp. Gw.	Kaliproc.	Siedp.	Sp. Gw.	Kaliproc.	Sp. Gw.	Kaliproc.
2,40	39,9	129,5°	1,3300	28,290	1,1437	14,145
2,20	36,8	123,9	1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,42	34,4	118,3	1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,39	32,4	115,5	1,2805	24,895	1,1059	10,750
1,36	29,4	112,2	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,33	26,3	109,4	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,28	23,4	106,6	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,23	19,5	104,4	1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,19	16,2	103,3	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,15	13,0	101,7	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,11	9,5	101,1	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,06	4,7	100,5	1,1702	16,408	1,0153	1,697
			1,1568	15,277	1,0050	0,5658

b. Mit den Säuren bildet das Kali die *Kalisalze*. Es hat von allen Basen gegen die meisten Säuren die gröfste Affinität, und neutralisirt sie nächst dem Ammoniak am vollständigsten, so dass bei schwacher Säure die alkalische Reaction des Kali's vorwaltet. Die Kalisalze sind farblos, wenn nicht die Säure gefärbt ist. Sie sind feuerbeständig, wenn nicht die mit dem Kali verbundene Säure sehr geringe Affinität hat, oder sehr zersetzbar ist. — Die Kalisalze, an einem Platindrath in die Löthrohrflamme gebracht, färben sie violett. Fuchs. — Weingeist über einem gepulverten Kalisalze erhitzt und dann entzündet, brennt mit blauer oder violetter Flamme. H. Rose. — Die Salze ertheilen der Boraxperle, in welcher reines Nickeloxyd gelöst ist, eine blaue Farbe. Harkort (*Pogg.* 9, 182). — Sie geben, auf Platinblech mit kohlensaurem Natron geschmolzen, keinen Niederschlag. Berzelius. — Alle Kalisalze sind in Wasser löslich, und zwar meistens leicht. — Ihre sehr verdünnte Lösung gibt mit andern Flüssigkeiten blofs in dem Falle Niederschläge, wenn die Säure der Kalisalze eine unauflösliche Verbindung mit dem hinzugesetzten Körper oder einem Theile desselben eingeht, oder für sich abgeschieden wird und unauflöslich ist; dagegen gibt ihre concentrirtere Lösung dieselben Niederschläge, wie das wässrige Kali (II, 11), namentlich mit Ueberchlorsäure, Weinsäure, Kohlenstick säure, schwefelsaurer Alaunerde, Kieselflussäure und Chlorplatin, welche in concentrirter Lösung angewandt werden. Bei der Weinsäure hindert überschüssige Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure die Fällung. Kalisalze, die aus der schwefelsauren Alaunerde die Erde fällen würden (z. B. kohlensaures Kali), sind zuvor mit Schwefelsäure zu versetzen. — Ist salpetersaures Kali in so viel Wasser gelöst, dass auf 1 Th. Kali 205 Th. Wasser kommen, so bewirkt Chlorplatin noch einen Niederschlag, bei 210 Th. Wasser nicht mehr; dagegen Weinsäure noch bei 220, nicht mehr bei 230 Th. Wasser. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 49). In einer Lösung von schwefelsaurem Kali ist die Reactionsgränze auf

1 Th. Kali bei 200 Th. Wasser für das Chlorplatin und bei 400 für die Weinsäure. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 527).

Das Kali bildet *Doppelsalze* mit Ammoniak, Natron, Bittererde, Ceroxydul und Oxyd, Yttererde, Alaunerde, Thorerde, Zirkonerde, Chromoxyd, Uranoxyd, Manganoxydul, Manganoxyd, Antimonoxyd, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxyd, Kupferoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxydul, Platinoxyd, Palladium-, Rhodium- und Iridium-Oxyd.

c. Mit Erden zu glasartigen und andern Verbindungen, und zu mehreren Fossilien.

d. Mit mehreren schweren, nicht sauren Metalloxyden, theils auf trocknem, theils auf nassem Wege, namentlich mit den Oxyden des Zinks, Zinns, Blei's und Goldes.

e. Mit mehreren nicht sauren organischen Stoffen, z. B. mit Weingeist.

C. *Kaliumhyperoxyd.* KO^3.

Von GAY-LUSSAC u. THÉNARD entdeckt. — *Bildung* und *Darstellung.*
1. Kalium entzündet sich in Luft oder Sauerstoffgas bei 60 bis 80°, wenn man nur seine Oberfläche erneuert, und verbrennt mit blendend weifsem oder rothem lebhaften Feuer zu Kaliumhyperoxyd. Als Unterlage dient ein mit geschmolzenem Chlorkalium überzogenes Platin- oder Silber-Blech. — 2. Das Kaliumhyperoxyd bildet sich auch beim Verbrennen des Kaliumsuboxyds und bei fortgesetztem Glühen des trocknen Kali's und des Kalihydrats (oder des mit Kalium gemengten Kalihydrats, H. DAVY) in trocknem Sauerstoffgas. — 3. Unrein erhält man das Kaliumhyperoxyd beim gelinden Erhitzen des Kaliums mit Stickoxydulgas, Stickoxydgas, Salpeter oder einigen Metalloxyden, und auch beim Glühen des Salpeters. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Eigenschaften. Pomeranzengelb. Schmilzt etwas schwieriger, als Kalihydrat, zu einem braunen, durchsichtigen Oel, und krystallisirt beim Erkalten in Blättern. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

	Berechnung.		GAY-LUSSAC u. THÉNARD.
K	39,2	62,03	65
3 O	24	37,97	35
KO^3	63,2	100,00	100

Zersetzungen. 1. Durch Weifsglühhitze in Kali und Sauerstoffgas. H. DAVY. — 2. Durch Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur, unter Aufbrausen und Erhitzung, in Sauerstoffgas und wässriges Kali, durch kohlensaures oder salzsaures Gas in der Hitze in Sauerstoffgas und kohlensaures Kali, oder in Sauerstoffgas, Wasser und Chlorkalium. — 3. Durch brennbare Körper. In Wasserstoffgas erhitzt, er-

zeugt es ohne Lichtentwicklung Kalihydrat und Wasser; mit Kohle geglüht, bildet es unter heftiger Entzündung kohlensaures Kali; ähnlich wirkt es auf Harz, Holz und Eiweifsstoff; mit Phosphor bildet es unter sehr heftiger Feuerentwicklung phosphorsaures Kali, mit Schwefel unter geringer Entzündung schwefelsaures Kali mit wenig Schwefelkalium; in schwefligsaurem Gase erhitzt, erzeugt es unter Entzündung schwefelsaures Kali und Sauerstoffgas; in Phosphor- oder Schwefel-Wasserstoffgas erhitzt, bildet es unter Feuerentwicklung Phosphor- oder Schwefel-Kalium; in Salpetergas erhitzt, erzeugt es salpetrigsaures Kali und Untersalpetersäure-Dampf; durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas erhält man ohne Feuerentwicklung Kalihydrat und Stickgas. Es oxydirt unter Feuerentwicklung: Kalium, Arsen, Antimon, Zinn, Zink und Kupfer; ohne Feuerentwicklung: Wismuth, Blei und Eisen, und selbst Silber und Platin. Gay-Lussac u. Thénard.

Kalium und Wasserstoff.

Wasserstoff-Kalium?

Kalium, in reinem Wasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, absorbirt ungefähr $^1/_4$ soviel von diesem Gase, als es mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt, und verwandelt sich in ein graues, nicht metallglänzendes, unter der Glühhitze unschmelzbares Pulver. Durch Glühhitze zerfällt es in Kalium und Wasserstoffgas; durch Quecksilber, besonders *heifses*, in Kaliumamalgam und Wasserstoffgas. Es entzündet sich an der Luft. Mit Wasser entwickelt es ungefähr $^3/_4$ soviel Wasserstoffgas, als das darin enthaltene Kalium entwickelt haben würde; entzündet sich ebenfalls auf dem Wasser. Gay-Lussac u. Thénard. — Die Existenz dieses Körpers läugnet H. Davy. — Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* 74, 203) bestätigt dieselbe und gründet auf diese Absorption des Wasserstoffgases durch Kalium die Abscheidung des Wasserstoffgases von Sumpfgas und ölerzeugendem Gas.

Erhitzt man Kalium in Wasserstoffgas, so erhält dieses die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden und mit lebhafter Flamme und alkalischem Nebel zu verbrennen; aber beim Erkalten setzt es das Kalium wieder ab und verliert seine Selbstentzündlichkeit. H. Davy. — Bei der Bereitung des Kaliums aus Eisenfeile und Kalihydrat entwickelt sich nach Sementini ein farbloses Gas, schwerer als Wasserstoffgas, welches sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit blassgelber Flamme entzündet, Wasser und Kali bildend, aber, einige Stunden sich selbst überlassen, oder mit Wasser in Berührung, einen Theil des Kaliums und dadurch seine Entzündlichkeit bei gewöhnlicher Temperatur verliert, ob es gleich noch etwas Kalium enthält. Dieses Gas hält Sementini für *Kaliumwasserstoffgas*; es ist jedoch mit Berzelius und Brunner als Wasserstoffgas zu betrachten, in welchem Kaliumdampf, der sich beim Erkalten wieder absetzt, verbreitet ist.

Kalium und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Kalium?*

Kohle, mit Kalium einer Glühhitze ausgesetzt, bei welcher das Kalium hätte verdampfen müssen, braust nachher mit Wasser auf. H. Davy.

Vielleicht ist manche sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündende, also pyrophorische Kohle ein Kohlenstoffkalium. — Auch die schwarze Masse, welche bei der Bereitung des Kaliums nach CURAUDAU's oder BRUNNER's Weise übergeht, sieht BERZELIUS als ein Kohlenstoffkalium an. [Wohl meistens zur Krokonsubstanz gehörig.]

B. *Kohlensaures Kali.*

α. Einfach. — *Basisch, ungesättigt kohlensaures Kali* (BERTHOLLET), *mildes, luftvolles Pflanzenlaugensalz, Weinsteinsalz, gereinigte Pottasche; Alkali vegetabile fixum, Sal tartari, Cineres clavellati depurati.*

Darstellung. 1. *Pottasche.* Aus der Asche der Pflanzen der Binnenländer, welche vorzüglich aus kohlensaurem, schwefelsaurem und kieselsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Bittererde, Alaunerde, Kieselerde und Eisen- und Mangan-Oxyd besteht. Man laugt die Asche in Bütten mit Wasser aus, welches vorzüglich die 4 zuerst genannten Stoffe (5 bis 32 Proc. der Asche betragend) auszieht, und kocht die erhaltene Lauge in eisernen Pfannen so weit ein, dass sie beim Erkalten zu einer braunen Masse gesteht. Die braune Farbe rührt von der organischen Materie her, welche aus dem noch in der Asche enthaltenen Holz, aus dem Holze der Bütten, und aus dem Stroh, welches sich vor den Hahnen befindet, durch welche man die Lauge aus den Bütten ablässt, ausgezogen wurde. Die so erhaltene *rohe Pottasche* wird in Flammöfen, auf einem ebenen Heerde, über welchen die Flamme schlägt, unter Umarbeiten mit einer eisernen Krücke bis zum Glühen erhitzt, bis alles Wasser verjagt und die organische Materie verbrannt ist. *Gebrannte, calcinirte Pottasche, Cineres clavellati.* Diese enthält aufser kohlensaurem Kali: An in Wasser unlöslichen Unreinigkeiten: Asche, Kohlen, Steinchen des Flammofens u. s. w.; an löslichen: viel Chlorkalium, viel schwefelsaures und kieselsaures Kali, und Spuren von mangansaurem Kali (welches der Pottasche die bläuliche Farbe ertheilt), phosphorsaurem Kali, v. KOBELL (*Kastn. Arch.* 8, 322), kohlensaurem Natron, BERTHIER, und Kupferoxyd, SARZEAU (*J. Pharm.* 18, 656). — Eine vorzügliche Pottasche, aus Holzasche erhalten, aus dem Kasanschen hält in 100 Th. 1) nicht in Wasser löslich: Kalk 0,054, Alaunerde 0,012, Manganoxyd 0,013, Kieselerde 0,132; 2) in Wasser löslich: Kali 47,455, mit Kohlensäure 25,890 und Kieselerde 0,344 verbunden, schwefelsaures Kali 17,062, phosphorsaures Kali 0,443, Chlorkalium 3,965, kohlensaures Natron 4,630. In dieser Pottasche kommen auf 8 At. Kali 9 At. Kohlensäure. R. HERMANN (*J. pr. Chem.* 22, 442). — PREUSS (*Ann. Pharm.* 34, 239) glaubt auch Iod in einer Pottasche gefunden zu haben.

2. *Gereinigte Pottasche, Cineres clavellati depurati.* Man löst die käufliche Pottasche in 2 Th. kochendem Wasser, kocht die durch weifses Fliefspapier oder gebleichte Leinwand geseihte Lösung in einem eisernen Kessel zu bedeutender Concentration ab, lässt sie in der Kälte einige Tage ruhig stehen, bis alles schwefelsaure Kali angeschossen ist, und giefst sie von den Krystallen ab. Sollte sie noch, mit Salzsäure übersättigt, salzsauren Baryt trüben, so

ist nochmaliges Abdampfen und Erkälten nöthig, damit der Rest des schwefelsauren Kali's anschiefse. Die abgegossene Flüssigkeit wird dann so weit eingekocht (ungefähr bis zu 1,43 spec. Gew.), bis sie sich mit einer Salzhaut bedeckt, die sich durch Umrühren der kochenden Flüssigkeit nicht mehr entfernen lässt, hierauf unter beständigem Umrühren abgekühlt, wo das meiste kohlensaure Kali krystallisirt. Man lässt von diesem im Spitzbeutel die Mutterlauge ablaufen, welche neben viel kohlensaurem Kali vorzüglich Chlorkalium und kieselsaures Kali enthält, wäscht die Krystallmasse mit wenig kaltem Wasser und befreit sie endlich durch Erhitzen in Kesseln von Gusseisen, Silber oder Platin bis zum anfangenden Glühen vom Wasser. Etwas *Chlorkalium und kieselsaures Kali bleibt beigemischt; die Kieselerde lässt sich durch Kohle entziehen, s. u., aber alles Chlorkalium lässt sich nicht wohl entfernen.*

1 Th. käufliche Pottasche blofs mit ungefähr 0,6 Th. kaltem Wasser zu übergiefsen, und nach längerem Umrühren durchzuseihen und abzudampfen, ist minder ökonomisch, weil im Rückstande viel kohlensaures Kali bleibt. Man will hierdurch die Auflösung des schwefelsauren Kali's verhüten, die dennoch möglich ist, weil sich die Pottasche mit dem Wasser erhitzt; dieser Zweck lässt sich durch Abdampfen und Erkälten der in der Hitze erhaltenen Lösung besser erreichen. — Dampft man die vom schwefelsauren Kali ganz oder gröfstentheils befreite Lösung ohne Weiteres ab, wie es gewöhnlich geschieht, so bleibt alles Chlorkalium und alles kieselsaure Kali beigemengt. Die eben angegebene Weise, diese beiden Stoffe durch Krystallisiren des kohlensauren Kali's gröfstentheils zu entfernen, rührt von Mayer (*Pogg.* 46, 651) her. — Um das kohlensaure Kali von aller Kieselerde zu befreien, stellt man nach Artus (*J. pr. Chem.* 15, 124) die Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 1 Th. Wasser mit ¼ Th. Kohlenpulver unter öfterm Umrühren 24 Stunden hin und filtrirt sie dann. — Das mangansaure Kali der Pottasche wird durch die desoxydirende Wirkung der Seihzeuge meistens zerstört; doch nimmt oft auch die gereinigte Pottasche beim Erhitzen bis zum Glühen eine bläuliche Farbe durch eine Spur dieses Salzes an, was aber auch von hineingefallener Asche herrühren kann.

3. *Weinsteinsalz, Sal Tartari.* Man erhitzt gereinigten Weinstein in einem bedeckten eisernen, silbernen oder Platin-Tiegel bis zum schwachen Glühen, zieht aus dem kohligen Rückstande, den man in einen Kessel von Eisen, Silber oder Platin bringt, das kohlensaure Kali durch heifses Wasser aus, stellt das Filtrat einige Tage in Glas oder Porcellan hin, damit der kohlensaure Kalk sich ausscheide, filtrirt wieder, dampft in Eisen, Silber oder Platin zur Trockne ab, übergiefst den Rückstand mit 3 Th. kaltem Wasser, decanthirt die Lösung nach 3 Tagen vom Ungelösten, und dampft sie zur Trockne ab. Das so erhaltene Weinsteinsalz hält nach Wackenroder (*Ann. Pharm.* 24, 17) nur Spuren von Chlor, Kalk, Bittererde und Kieselerde; nach Kobell hält das Weinsteinsalz auch etwas phosphorsaures Kali. — Wendet man hierzu rohen Weinstein an, so bildet sich aus dem darin enthaltenen Ferment viel Cyankalium, welches dem

kohlensauren Kali beigemischt bleibt. — Auch der käufliche gereinigte Weinstein bedarf vor der Anwendung noch einer Reinigung. Entweder löst man ihn in kochendem Wasser, und lässt ihn aus dem Filtrat anschiefsen; oder man wäscht ihn auf dem Leintuche mehrmals mit kaltem Wasser, WACKENRODER; oder man kocht ihn feingepulvert in einem Glaskolben mit gleichviel Wasser und $^1/_{16}$ Salzsäure 1 Stunde lang, giefst die Kalk haltende Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, und wäscht den Weinstein auf einem Filter so lange mit Wasser, bis dieses weder durch kleesaures Kali noch durch Silberlösung getrübt wird. STÜRENBERG und DULK (*N. Br. Arch.* 20, 60). — Glüht man den Weinstein in einer Papiertute in freiem Feuer, so ist Verunreinigung und Verlust kaum zu vermeiden. Beim Glühen im irdenen Tiegel nimmt das Kali Kieselerde aus diesem auf. Dieses wird nach WACKENRODER vermieden, wenn man ihn mit einem Brei aus Stärkmehl und Gummischleim ausstreicht.

4. *Schwarzer Fluss, Fluxus niger.* Das Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, durch Verpuffen eines Gemenges von 2 Th. Weinstein und 1 Th. Salpeter erhalten. Hieraus lässt sich durch Wasser das kohlensaure Kali ausziehen. — Trägt man das Gemenge nach und nach in einen glühenden eisernen Tiegel, so ist der Rückstand frei von salpetrigsaurem Kali, hält jedoch Cyankalium, selbst bei Anwendung von gereinigtem Weinstein, nur dann weniger. Entzündet man das in einer eisernen Pfanne befindliche Gemeng durch einen glühenden Drath, so ist die Zersetzung unvollständig, wofern man die Pfanne nicht hinterher bis zum Glühen erhitzt, und die Masse hält salpetrigsaures Kali, jedoch kein Cyankalium. WACKENRODER.

5. *Weifser Fluss, Fluxus albus.* Man entzündet ein Gemenge von Weinstein und Salpeter zu gleichen Theilen. — Die verpuffte Masse ist weifs, weil bei diesem Verhältnisse der Sauerstoff der Salpetersäure im Salpeter mehr als hinreicht, um den Kohlenstoff der Weinsäure im Weinstein zu verbrennen; aber deshalb hält sie viel salpetrigsaures und auch wohl noch salpetersaures Kali.

6. *Nitrum fixum.* Man lässt Salpeter mit Kohle verpuffen. — Entweder trägt man in Salpeter, der in einem Tiegel zum Schmelzen gebracht ist, nach und nach Kohlenpulver, bis es keine Verpuffung mehr bewirkt, oder man trägt das Gemenge von ungefähr 3 Th. Salpeter und 1 Th. Kohlenpulver nach und nach in einen glühenden Tiegel und glüht diesen noch einige Zeit. Die Masse hält etwas salpetrigsaures Kali und Cyankalium, aufserdem schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Kalk und kieselsaures Kali (theils von der Kohle, theils vom Tiegel). WACKENRODER.

7. Man glüht essigsaures Kali, und zieht die kohlige Masse mit Wasser aus. — Zu diesem Zwecke bereitet man reines essigsaures Kali nach folgenden Weisen: a. Man sättigt destillirten Essig mit gereinigter Pottasche, entfernt aus der Flüssigkeit die Schwefel- und Salz-Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Baryt und essigsaurem Silberoxyd, und dampft das Filtrat ab. DULK und GRUBER. Aber das nach dem Glühen bleibende kohlensaure Kali nimmt beim Auflösen in Wasser viel von dem zugleich erzeugten kohlensauren Baryt auf; auch wird hierdurch nicht der Kalk und die Kieselerde entfernt, die sich in der gereinigten Pottasche finden. WACKENRODER. — b. Man fällt Bleizucker durch Weinsteinsalz [oder durch schwefelsaures Kali] in richtigem Verhältnisse. Das Filtrat, abgedampft und im Silbertiegel geglüht, liefert ein reines Product. WACKENRODER.

8. Man glüht kleesaures Kali. — Man kocht Pottaschenlösung ein, bis das kohlensaure Kali krystallisirt, löst die nach dem

Erkalten erhaltenen Krystalle in 2 Th. Wasser, sättigt sie mit käuflicher Kleesäure, reinigt das einfach kleesaure Kali durch Filtriren und Krystallisiren, löst 3 Th. Krystalle in 6 Th. Wasser auf, fügt dazu in der Hitze 2 Th. Kleesäure, in 4 Th. Wasser gelöst, sammelt das beim Erkalten anschiefsende zweifach kleesaure Kali auf dem Filter, wäscht es mit Wasser, bis die Flüssigkeit Silberlösung nicht mehr trübt, und bringt es in einen glühenden Platin- oder Silber-Tiegel. So erhält man völlig reines kohlensaures Kali. Duflos (*N. Br. Arch.* 23, 305)

9. Man erhitzt zweifach kohlensaures Kali. — Da das zweifach kohlensaure Kali aus Pottaschenlösung bereitet zu werden pflegt, so hält es noch Kieselerde; man darf es daher im Silbertiegel nicht bis zum Glühen erhitzen, damit sich die Kieselerde nicht wieder mit dem Kali vereinige; beim Auflösen in Wasser bleibt sie zurück. Berzelius. — Wackenroder fand in dem so dargestellten kohlensauren Kali noch ziemlich viel Kieselerde und Chlorkalium, aber weder Kalk noch Bittererde.

10. *Man fällt aus der weingeistigen Lösung des essigsauren Kali's durch hineingeleitetes kohlensaures Gas kohlensaures Kali.* — Landmann (*Bull. de la Soc. imp. de Mosc.* 1838, 58; auch *Pogg.* 46, 650) glüht schwefelsaures Kali mit $^{1}/_{3}$ Kohle, löst das erhaltene Schwefelkalium in Holzessig, schäumt den Theer ab, kocht die Lösung mit Wasser und Blutlaugenkohle, dampft das Filtrat zur Trockne ab, schmelzt das Salz gelinde in eisernen Gefäfsen, so dass sich keine Essigsäure entwickelt, löst die erkaltete Masse in Wasser, filtrirt, dampft zur Trockne ab, löst das weifse Salz in Weingeist bis zur Sättigung, und leitet hierdurch einen Strom von kohlensaurem Gas, welches einfach- und zweifach-kohlensaures Kali fällt. Der Niederschlag, ausgepresst und geglüht, liefert reines kohlensaures Kali. Aus dem Filtrat lässt sich noch Essignaphtha darstellen.

Wackenroder zieht die Methode 3 den übrigen vor.

Verunreinigungen des kohlensauren Kali's: Schwefelsaures Kali. Trübung mit salzsaurem Baryt bei überschüssiger Salzsäure. — *Chlorkalium.* Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd bei überschüssiger Salpetersäure. — *Phosphorsaures Kali.* Flockiger Niederschlag nach längerem Kochen mit überschüssiger Salzsäure, bis alle Kohlensäure verjagt ist, beim Zufügen von wenig salzsaurem Kalk und überschüssigem Ammoniak. — *Salpeter-* oder *salpetrig-saures Kali.* Die Auflösung des Salzes in überschüssigem Vitriolöl zeigt beim Uebergiefsen mit etwas Eisenvitriollösung Röthung. — *Cyankalium.* Bildung von Berlinerblau beim Zufügen von schwefelsaurem Eisenoxyd-Oxydul, dann von überschüssiger Salzsäure. — *Natron.* Man sättigt das kohlensaure Kali mit Essigsäure, dampft zur Trockne ab, löst den Rückstand in Weingeist, fällt hieraus das Kali durch Zweifach-Chlorplatin, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ab, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, dampft ab, und stellt durch Erkälten die leicht zu unterscheidenden Krystalle des schwefelsauren Natrons dar. — *Kohlensaurer Kalk.* Löst sich zum Theil durch Vermittlung des kohlensauren Kali's in Wasser. Eine solche Lösung setzt beim längeren Stehen den kohlensauren Kalk krystallisch ab; sie trübt sich nach dem Neutralisiren mit Essigsäure bei Zusatz von Kleesäure. — *Kieselerde.* Bleibt beim Auflösen in Wasser theils zurück, löst sich theils, oft in grofser Menge, als kieselsaures Kali. Diese Lösung mit Salzsäure übersättigt, gibt, wenn sie reich an Kieselerde ist, eine Gallerte, wenigstens beim Abdampfen; jedenfalls lässt das Gemisch, zur Trockne abgedampft und dann mit Wasser behandelt, welches das Chlorkalium löst, die Kieselerde zurück. — *Kupferoxyd.* Das mit Essigsäure neutralisirte Salz zeigt die Reactionen des Kupfers.

Weifse feste Masse, von ungefähr 2,2643 spec. Gew.

Karsten, in starker Rothglühhitze schmelzend, in der Weifsglühhitze verdampfend. Schmeckt sehr alkalisch, wirkt alkalisch auf die Pflanzenfarben, aber nur wenig ätzend.

	Berechnung.		Vauquelin.	Longchamp.	Ure.	Dalton.	Bérard.
KO	47,2	68,2	67	67,59	68,6	68,9	70,21
CO^2	22	31,8	33	32,41	31,4	31,1	29,79
KO,CO^2	69,2	100,0	100	100,00	100,0	100,0	100,00

Das Salz wird in der Glühhitze durch Wasserdämpfe in Kalihydrat und in kohlensaures Gas zersetzt. Gay-Lussac u. Thénard. Mit 2 At. Kohle weifsgeglüht, bildet es Kohlenoxydgas und Kalium; mit Silicium geglüht: Kohle, Kohlenoxydgas und kieselsaures Kali.

Zweifach gewässertes einfach-kohlensaures Kali schiefst aus einer concentrirten wässrigen Auflösung des Weinsteinsalzes oder der Pottasche bei längerem Stehen an. — Trübe, rhombische Oktaeder mit abgestumpften Endspitzen (*Fig.* 42); die Winkel des Rhombus = 122 und 58°. vgl. Bérard (*Ann. Chim.* 71, 50); Giese (*Scher. Ann.* 4, 294); Fabbroni, welcher sich irrigerweise für den Entdecker hält (*Ann. Chim. Phys.* 25, 5); Phillips (*Phil. Mag. Ann.* 1, 468); Wackenroder (*Kastn. Arch.* 11, 222); Planche u. Lecanu (*J. Pharm.* 12, 337).

	Berechnung.		Giese.	Bérard.	Phillips.
KO	47,2	54,13	55	79,4	79
CO^2	22	25,23	25		
2HO	18	20,64	20	20,6	21
$KO,CO^2,2HO$	87,2	100,00	100	100,0	100

Wässriges kohlensaures Kali, *Weinsteinöl*, *Oleum tartari per deliquium*, *Liquor nitri fixi*. Das trockne und das krystallisirte Salz zerfliefsen schnell an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit. — 10 Th. trocknes kohlensaures Kali, einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft 42 Tage dargeboten, ziehen 36 Th. Wasser an. Brandes (*Schw.* 51, 423). — 1 Th. kohlensaures Kali braucht zur Auflösung bei 3° 1,05, bei 6° 0,962, bei 12,6° 0,9, bei 26° 0,747 und bei 70° 0,49 Th. Wasser. Osann. — Die concentrirteste, 48,8 Procent Salz enthaltende, Auflösung hat ein spec. Gewicht von 1,54, und kocht erst bei 113°, Dalton.

Gehalt des wässrigen einfach-kohlensauren Kali's an trocknem Salze nach Tünnermann (*N. Tr.* 18, 2, 20); *bei* 15°.

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,4812	40,504	1,3585	30,349	1,2282	19,580	1,0940	8,811
1,4750	40,139	1,3480	29,360	1,2150	18,601	1,0829	7,832
1,4626	39,160	1,3378	28,391	1,2020	17,622	1,0719	6,853
1,4504	38,181	1,3277	27,412	1,1892	16,643	1,0611	5,874
1,4384	37,202	1,3177	26,432	1,1766	15,664	1,0505	4,895
1,4265	36,223	1,3078	25,454	1,1642	14,685	1,0401	3,916
1,4147	35,244	1,2980	24,475	1,1520	13,706	1,0299	2,934
1,4030	34,265	1,2836	23,496	1,1400	12,727	1,0108	1,958
1,3915	33,286	1,2694	22,517	1,1282	11,748	1,0098	0,979
1,3803	32,307	1,2554	21,538	1,1166	10,769	1,0048	0,489
1,3692	31,328	1,2417	20,539	1,1052	9,790		

b. *Anderthalb kohlensaures Kali?* — Die wässrige Lösung des zweifach kohlensauren Kali's, so lange gekocht, als sie noch Kohlensäure entwickelt, oder die Lösung von 1 At. einfach und 1 At. zweifach kohlensaurem Kali in heifsem Wasser gibt beim Erkalten Krystalle des anderthalb sauren Salzes, an der Luft zerfliefslich, nicht in Weingeist löslich. Berthollet, Berzelius (*Lehrb.* 4, 104). Das Dasein dieses Salzes ist nach H. Rose's Versuchen zweifelhaft. s. (II, 25, oben).

c. *Zweifach kohlensaures Kali.* — Berthollet's *neutrales kohlensaures Kali.* — Nur in Verbindung mit Wasser bekannt. — 1. Man sättigt eine concentrirte Lösung des einfach kohlensauren Kali's mit kohlensaurem Gas; das schwieriger lösliche zweifach saure Salz schiefst gröfstentheils an. — Man kann das sich bei der Weingährung entwickelnde kohlensaure Gas mittelst einer Schenkelröhre in die Pottaschenlösung leiten, oder die Lösung in einer offenen Schale in den mit Kohlensäure gefüllten Raum über der gährenden Flüssigkeit stellen. — Oder man entwickelt das kohlensaure Gas aus Kreide, Marmor u. s. w. mittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, lässt es zuerst durch eine halb mit Wasser gefüllte Flasche gehen, um es von fortgerissenen Unreinigkeiten zu befreien, dann zur Pottaschenlösung treten. Diese befindet sich entweder in mehreren, mittelst Schenkelröhren verbundenen Woulfeschen Flaschen, oder in einer einzigen grofsen Flasche. Der Apparat lässt sich so einrichten, dass die Entwicklung der Kohlensäure genau in demselben Verhältnisse vor sich geht, in welchem sie absorbirt wird. Hierzu dient entweder die (I, 544, unten) beschriebene Gasentwicklungsglocke von Mohr (App. 44); oder eine Woulfesche Flasche, mit Kreidestücken gefüllt, durch deren eine Mündung eine enge Schenkelröhre mit ihrem innern Ende bis auf den Boden geht, während das äufsere Ende in ein Gefäfs mit verdünnter käuflicher Salzsäure taucht. Zuerst entwickelt man kohlensaures Gas so rasch und reichlich, dass die Luft aus sämmtlichen Gefäfsen durch die offen gelassene Mündung des letzten ausgetrieben, und der ganze Raum mit kohlensaurem Gas gefüllt wird. Hierauf verschliefst man diese Mündung. Im Verhältniss, als nun das Gas absorbirt wird, dringt wieder Salzsäure unter Mohr's Glocke, oder geht Salzsäure durch die Schenkelröhre in die mit Kreide gefüllte Woulfesche Flasche über und entwickelt Kohlensäure. — Die Schenkelröhren, welche das Gas zu der Kalilösung leiten, dürfen nicht in dieselbe tauchen, weil sie sich durch das daran anschlefsende zweifach kohlensaure Kali schnell verstopfen; auch liefert die Lösung schönere, gröfsere Krystalle, wenn sie nicht durch das Blasenwerfen bewegt wird. — Immer erfolgt die Absorption langsam, jedoch um so schneller, je concentrirter die Pottaschenlösung; gröfsere Mengen derselben sind erst in 8 Tagen völlig gesättigt. — Aus der gewöhnlichen Pottaschenlösung schlägt die Kohlensäure im Anfang viel Kieselerde nieder, welche nur zum Theil durch Umschütteln und Abgiefsen der Flüssigkeit von den Krystallen getrennt werden kann. Daher ist es gut, die Pottaschenlösung durch Kohle (II, 19) zuvor von der Kieselerde zu befreien. — Halten sie Kieselerde beigemengt, so löst man sie in Wasser von 60° bis zur Sättigung, filtrirt, und lässt durch starkes Erkälten krystallisiren; aber hierbei verliert man viel, weil sich schon während der Lösung Kohlensäure entwickelt und einfachsaures Salz bildet, und noch mehr, wenn man den Rest des Salzes aus der Mutterlauge durch gelindes Abdampfen zu gewinnen sucht. vgl. Weitzel (*Ann. Pharm.* 4, 80); Mohr (*Ann. Pharm.* 29, 268).

2. Man sättigt das schwach befeuchtete feste einfach-

kohlensaure Kali mit Kohlensäure. — Wöhler (*Ann. Pharm.* 24, 49) verkohlt Weinstein im bedeckten Tiegel, befeuchtet die erkaltete kohlige Masse mit wenig Wasser, bringt sie in ein passendes Gefäfs, und leitet kohlensaures Gas bis zur Sättigung hinein. Die Absorption erfolgt äufserst rasch, unter starker Erhitzung, daher das Gefäfs mit kaltem Wasser zu umgeben ist. Hierauf zieht er die Masse bei 60° mit wenig Wasser aus, filtrirt und erkältet, wo das meiste Salz in grofsen Krystallen anschiefst. — Duflos (*N. Br. Arch.* 23, 305) dampft ein Gemenge von 3 Th. kohlensaurem Kali, 1 Th. Stärkmehl und 4 Th. Wasser zur Trockne ab, glüht den Rückstand, und behandelt die kohlige Masse wie Wöhler. — Creuzburg (*Kastn. Arch.* 17, 252) zerreibt das halbtrockne kohlensaure Kali zu Pulver, befeuchtet dieses mit Weingeist und setzt es dem kohlensauren Gase aus, bei dessen Absorption es sich merklich erwärmt, und zu einer trocknen Masse zusammenbackt. Diese wird zerrieben, mit sehr schwachem Weingeist befeuchtet, und nochmals dem kohlensauren Gase dargeboten, wodurch sie völlig gesättigt wird.

3. Man erwärmt wässriges einfach kohlensaures Kali mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak, wobei ätzendes Ammoniak entweicht. Cartheuser (*Acta Ac. El. Mogunt.* 1757, 1, 149). — Die Arbeit wird in einem Destillirgefäfse vorgenommen, um das übergehende Ammoniak benutzen zu können. — Duflos (*Br. Arch.* 29, 50) erhitzt die filtrirte Lösung von 4 Th. kohlensaurem Kali in 4 Th. Wasser in einem Kolben, der sich im kochenden Wasserbade befindet, fügt dazu 1 Th. käufliches kohlensaures Ammoniak in Stücken, setzt den Helm auf, erhitzt 1 oder mehrere Stunden, lässt erkalten und sammelt die Krystalle; die übrige Lauge, noch einmal auf dieselbe Weise mit 1 Th. kohlensaurem Ammoniak behandelt, liefert noch eben so viel Krystalle, und die Mutterlauge von diesen beim Abdampfen und Erkälten noch einige, im Ganzen 4²/₃ Th. — Bucholz (*Taschenb.* 1817, 148) und Trommsdorff (*N. Tr.* 17, 1, 17) erhielten bei dieser Methode nur wenig Krystalle.

4. Man versetzt eine concentrirte, auf 75° erwärmte Lösung von einfach-kohlensaurem Kali allmälig blofs mit halb soviel Essigsäure oder Weinstein, als zur Sättigung sämmtlichen Kali's nöthig ist, bis die Flüssigkeit stark zu brausen beginnt, und filtrirt, worauf in der Kälte viel zweifach-kohlensaures Kali anschiefst. Sehlmeyer (*Kastn. Arch.* 2, 495); Fölix (*Br. Arch.* 38, 151).

Die auf eine dieser Weisen erhaltenen Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann durch gelindes Drücken zwischen Fliefspapier getrocknet.

Wasserhelle, grofse Krystalle. Xsystem 1 u. 2gliedrig. Grundform: Gerade rhomboidische Säule (*Fig.* 90). Blätterdurchgang parallel mit t, i und l. t : f rückwärts = 127° 35′; t : i = 126° 45′; t : l = 103° 25′; l : i = 156° 50′; l : f = 128° 50′; i : f = 105° 40′; t : u = 111°; u : u = 138°. Durch die sich vergröfsernde i-Fläche verschwindet oft die l- und f-Fläche. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 42). Schmeckt salzig, schwach alkalisch, doch nicht mehr caustisch; reagirt schwach alkalisch.

	Berechnung.		Bergman.	Vauquelin.	Kirwan.	Pelletier.	Rose.	Val. Bérard.
KO	47,2	47,1	48	46	41	40	53	48,92
2 CO^2	44	43,9	20	47	43	43	43	42,01
HO	9	9,0	32	7	16	17	4	9,07
Krystallisirt.	100,2	100,0	100	100	100	100	100	100,00

Die trocknen Krystalle sind luftbeständig. Im Vacuum über Vitriolöl verlieren sie in 24 St. bloſs 0,05 Procent, und in einer lufthaltigen Glocke über Kalihydrat 0,47 Procent. H. Rose. — Sie verlieren durch stärkeres Erhitzen die Hälfte der Säure nebst dem Wasser. Das in Wasser gelöste Salz verliert viel leichter die Hälfte seiner Säure. Die verdünnte kalte Lösung für sich im Vacuum entwickelt Kohlensäure in Blasen, in 20 Stunden, bei öfterem Auspumpen 4,52 Procent. Hält das Vacuum Vitriolöl, mit so viel Wasser verdünnt, dass es nicht das Gefrieren der Lösung bewirkt, so liefert die in groſsen Blasen kochende Lösung unterscheidbare Krystalle von zweifach und einfach (nicht von anderthalb) kohlensaurem Kali, ungefähr zu gleichen Atomen. Die Lösung dieses Krystallgemenges in Wasser zeigt bei der nochmaligen Behandlung im Vacuum nochmals Aufkochen; bei der dritten Behandlung nicht mehr. Nach dieser hat das Salz 10,62 Proc. Kohlensäure verloren, und bei wiederholter Behandlung würde bloſs einfach kohlensaures Kali bleiben. — Auch unter einer lufthaltenden Glocke über Vitriolöl verliert die Lösung, bei 15 bis 18° bis zur Trockne verdunstend, 6,36 Proc. Kohlensäure; hält die lufthaltende Glocke auſser Vitriolöl zugleich Kalihydrat, so beträgt nach dem Verdunsten zur Trockne der Kohlensäureverlust 18,25 Proc., also beinah die Hälfte. — Die Auflösung des zweifach kohlensauren Kali's, an der Luft gekocht, verliert in ½ Stunde 11,85, bei längerem Kochen, unter Ersetzung des Wassers fast die Hälfte der Kohlensäure, so dass fast bloſs einfachsaures Salz bleibt. Beim Kochen unter stärkerem Druck beträgt der Verlust an Kohlensäure in derselben Zeit weniger. H. Rose (*Pogg.* 34, 149). — Das Salz löst sich in 4 Th. kaltem, in 5/6 Th. kochendem Wasser und in 1200 Th. heiſsem Weingeist. Berthollet (*N. Gehl.* 3, 257), vgl. Bergman (*Opusc.* 1, 13);

Kalium und Boron.

A. *Boronkalium?* — Nach H. Davy vereinigen sich beide Stoffe, ohne Feuerentwicklung, zu einer grauen metallischen, die Elektricität leitenden Masse, welche im Wasser in Kali und Boronwasserstoffgas zerfällt. Nach Gay-Lussac u. Thénard erhält man durch Erhitzen der beiden Stoffe nur ein Gemenge, und keine chemische Verbindung derselben.

B. *Boraxsaures Kali.*

a. *Einfach.* — 100 Th. Boraxsäure, mit überschüssigem kohlensauren Kali geglüht, treiben eine Menge von Kohlensäure aus, welche 139 Th. Kali angehört. Arfvedson. — Man erhält die Verbindung rein beim Zusammenschmelzen von 1 At. (= 34,8 Th. verglaster oder 61,8 Th. krystallisirter) Boraxsäure mit 1 At. (= 69,2 Th.) trocknem kohlensauren Kali. In starker Weiſsglühhitze schmelzbar, schwierig in Wasser löslich, daraus nicht deutlich krystallisirend, von ätzend alkalischem Geschmack, an der Luft so lange Kohlensäure anziehend, bis es in ein Gemeng von 1 At. einfach-kohlensaurem Kali und 1 At. zweifach-boraxsaurem Kali zerfallen ist. Berzelius (*Pogg.* 34, 568).

b. *Zweifach.* — Man übersättigt wässriges kohlensaures Kali in der Siedhitze mit Boraxsäure, fügt hierzu Kali-

lauge, bis die Flüssigkeit alkalisch wird, und lässt krystallisiren. Zuerst schiefst Salz d an, hierauf aus der Mutterlauge Salz b. — Regelmäfsig 6seitige Säule, spitzes Rhomboeder, oft an den Seitenecken abgestumpft, und doppelt 6seitige Pyramide (*Fig.* 135, 151, 154 und 131). Schmeckt schwach alkalisch, röthet Curcuma, bläht sich im Feuer gleich dem Borax auf und schmilzt dann zu einem klaren Glase. Löst sich leicht in kaltem und heifsem Wasser. Gm.; Laurent.

	Berechnung.		Arfvedson.		Berechnung.		Laurent.
KO	47,2	57,56	58,16	KO	47,2	29,17	28,5
BO^3	34,8	42,44	41,84	$2BO^3$	69,6	43,02	43,7
				5HO	45	27,81	27,8
a	82,0	100,00	100,00	b, kryst.	161,8	100,00	100,0

c. *Dreifach.* — Bildet sich bisweilen auf der Oberfläche der obigen Flüssigkeit in rectangulären Säulen mit 4 Flächen zugespitzt, die auf die Seitenkanten gesetzt sind (also m-, t- und a-Flächen des 2 und 2gliedrigen Systems). Luftbeständig, leicht schmelzbar unter Aufschäumen. Laurent.

d. *Sechsfach.* — Krystallisirt aus der Flüssigkeit, wenn sie neutral ist, oder Lackmus röthet. — Gerade rectanguläre Säule, mit 4 oder 6 Flächen zugespitzt; meist hemitropisch. Sehr glänzend. Bläut geröthetes Lackmus schwach. Luftbeständig. Löst sich wenig in kaltem, ziemlich reichlich in kochendem Wasser. Die Lösung, mit Lackmustinctur gebläut, wird durch Zusatz von wenig Schwefelsäure, sofern diese Boraxsäure frei macht, weinroth; erst wenn alles Kali durch die Schwefelsäure gesättigt ist, bewirkt ein Tropfen derselben weiter die lebhaft rothe Färbung. vgl. (I, 148, unten). Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 67, 215; auch *Ann. Pharm.* 28, 89; auch *J. pr. Chem.* 14, 506).

	Berechnung.		Laurent.		Berechnung.		Laurent.
KO	47,2	21,11	21,6	KO	47,2	13,64	14,0
$3BO^3$	104,4	46,69	46,4	$6BO^3$	208,8	60,35	60,8
8HO	72	32,20	32,0	10HO	90	26,01	25,2
c, kryst.	223,6	100,00	100,0	d, kryst.	346,0	100,00	100,0

Kalium und Phosphor.

A. *Phosphorkalium.* — 1. Kalium vereinigt sich bei geringer Erhitzung (auch schon durch den Druck, H. Davy) mit dem Phosphor in einem, Stickgas enthaltenden, Gefäfse unter Erglühen. Gay-Lussac u. Thénard. Unter Steinöl erfolgt die Verbindung ohne Feuer, blofs unter Aufkochen des Oels. Magnus (*Pogg.* 17, 527). — 2. Erhitztes Kalium entzieht dem Phosphorwasserstoffgas den Phosphor. Gay-Lussac u. Thénard. — 3. Kalium, mit verglaster Phosphorsäure erhitzt, liefert eine rothe Masse, mit Wasser schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelnd. Gay-Lussac u. Thénard. Wohl ein Gemenge von Phosphorkalium und phosphorsaurem Kali. — Um die Verbindung rein zu erhalten, erhitzt man Kalium mit über-

schüssigem Phosphor in einem dünnen Glaskolben, durch welchen ein Strom von trocknem Wasserstoffgas geleitet wird, bis zur Feuerentwicklung und dann noch bis zum Verdampfen des überschüssigen Phosphors. H. Rose (*Pogg.* 12, 547).

Dunkel chokoladebraun, ohne Metallglanz, Gay-Lussac u. Thénard: bei Ueberschuss von Kalium dunkelgrau und metallglänzend, H. Davy; kupferroth, metallglänzend, krystallisch, bei jedesmaligem Krystallisiren nach dem Schmelzen Blasen werfend, H. Rose; unter Steinöl dargestellt, dunkelgelb und aufgebläht. Magnus. — An der Luft erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Feuer zu phosphorsaurem Kali. H. Davy. — Mit Wasser zersetzt es sich in Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsaures Kali und Wasserstoffphosphor. — Die Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases erfolgt unter einiger Explosion. Dasselbe ist bald leicht-, bald schwer-entzündliches, und sein Volum beträgt mehr, als das in der Verbindung enthaltene Kalium für sich Wasserstoffgas entwickelt haben würde. Oeffnet man den mit Wasserstoffgas gefüllten Kolben, in welchem das Phosphorkalium bereitet wurde, unter Wasser, so dass blofs der Wasserdampf mit dem Phosphorkalium in Berührung kommt, so erfolgt die Zersetzung allmälig, unter Entwicklung von leichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; aus der zersetzten Masse löst das Wasser unterphosphorigsaures Kali auf, ganz frei von phosphorsaurem, und scheidet ein gelbes Pulver ab, welches sich beim Erhitzen zu Phosphor vereinigt. H. Rose. Dieses gelbe Pulver ist Wasserstoffphosphor (I, 584, oben, a). Magnus.

B. *Phosphoroxyd-Kali.* — Das Phosphoroxyd, mit Kalilauge übergossen, färbt sich durch Aufnahme von Kali schwarz, zersetzt sich aber bald in Phosphorwasserstoffgas und phosphorsaures Kali. — Wenig Oxyd löst sich in absolutem Weingeist, der wenig Kali enthält, mit lebhaft rother Farbe und lässt sich wieder durch verdünnte Schwefelsäure als Hydrat fällen. (Eine Kali-reichere Lösung würde schnelle Zersetzung in Phosphorwasserstoffgas und phosphorsaures Kali bewirken). Fügt man noch mehr Phosphoroxyd zur rothen Lösung, so färbt es sich braun, ohne sich zu lösen, und noch mehr Oxyd fällt alles zuvor gelöste. Also ist die Verbindung des Kali's mit weniger Phosphoroxyd in Weingeist löslich, mit mehr nicht. Letztere braune Verbindung zersetzt sich schon während des Waschens, selbst mit absolutem Weingeist, unter Entfärbung in phosphorsaures Kali und in Phosphoroxyd. Leverrier (*Ann. Chim. Phys.* 65, 266).

C. *Unterphosphorigsaures Kali.* — 1. Man zersetzt den phosphorsauren Kalk durch kohlensaures Kali, dampft das Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockne ab, zieht aus dem Rückstande das unterphosphorigsaure Kali durch Weingeist, und lässt diesen im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. — 2. Man kocht Kalilauge mit Phosphor, lässt die Lösung an der Luft langsam verdunsten, damit sich das übrige Aetzkali mit Kohlensäure sättige, zieht den Rückstand mit Wein-

geist aus, und bringt die Lösung ins Vacuum. — 3. Man kocht weingeistiges Kali mit Phosphor, giefst die Flüssigkeit vom ungelösten Phosphor ab, versetzt sie, besonders, wenn sich viel Salz abgeschieden hat, um es wieder zu lösen, mit mehr Weingeist, stellt sie mit gepulvertem zweifach kohlensauren Kali längere Zeit hin, um das übrige Aetzkali in kohlensaures Kali zu verwandeln, decanthirt und destillirt den Weingeist ab. H. Rose (*Pogg.* 12, 84; 32, 467). Auf ähnliche Weise erhielten früher Grotthuss (*Ann. Chim.* 64, 20) und Sementini (*Schw.* 17, 384) dieses Salz. Letzterer hielt es für Phosphor-Kali. Nach ihm stellt man es dar entweder durch 14tägiges Zusammenstellen einer gesättigten weingeistigen Kalilösung mit Phosphorstangen, bis sich kein Phosphorwasserstoffgas mehr entwickelt, worauf die vorher ölige Flüssigkeit dünnflüssig erscheint, und ein rothes Pulver, nebst einem Theile des Salzes in Schuppen fallen lässt, dessen anderer Theil durch Abdampfen erhalten werden kann; oder man bringt concentrirtes wässriges Kali erst mit Phosphorstücken und dann mit Weingeist zusammen, durch welchen letztern erst die Phosphorwasserstoffgasentwicklung bewirkt wird.

Weifse, undurchsichtige, undeutlich krystallische Masse. Sementini. — Entwickelt, bei Ausschluss der Luft geglüht, leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt pyrophosphorsaures Kali. H. Rose. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit gelber Flamme. Verpufft heftig, mit Salpetersäure zur Trockne abgedampft. Sementini. — Sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich; an der Luft noch schneller zerfliefsend, als salzsaurer Kalk. Dulong.

D. *Phosphorigsaures Kali.* — Mit Kali neutralisirte phosphorige Säure liefert im Vacuum einen dicken Syrup, worin sich kleine Krystalle befinden. H. Rose (*Pogg.* 9, 28). — Nicht krystallisirbar, an der Luft zerfliefsend, nicht in Weingeist löslich. Dulong. — Fourcroy u. Vauquelin, welche dieses Salz durch die Verbindung der, viel Phosphorsäure haltenden, durch langsames Verbrennen des Phosphors gebildeten phosphorigen Säure mit Kali hervorzubringen suchten, erhielten rechtwinklig 4seitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Krystalle, welche scharf und salzig schmeckten, 49,5 Kali, 39,5 phosphorige (?) Säure und 11,0 Wasser enthielten, luftbeständig waren, in der Hitze verknisterten, und dann unter geringem Phosphoresciren schmolzen, und welche in 3 Th. kaltem, in weniger heifsem Wasser löslich waren. War dieses zweifach-phosphorsaures Kali?

E. *Gewöhnlich phosphorsaures Kali.*

a. *Drittel.* — 1 At. Phosphorsäure, mit überschüssigem kohlensauren Kali geglüht, entwickelt 3 At. Kohlensäure, nimmt also 3 At. Kali auf. Mitscherlich. — Man glüht phosphorsaures Kali heftig mit Kalihydrat. — Weifse Masse, in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmelzend, das bei jedesmaligem Erkalten wieder undurchsichtig wird. — Löst sich fast nur in heifsem Wasser auf, und fällt beim Erkalten desselben in krystallischen Körnern zu Boden. Ist

sehr leicht in wässriger Phosphor-, Salz- und Salpeter-Säure zu einer klebrigen Flüssigkeit löslich, woraus es bei einiger Concentration durch Alkalien körnig gefällt wird. DARRACQ (*Ann. Chim.* 40, 176). Bei heftigem Glühen von 2 Th. chlorsaurem Kali mit 1 Th. (syrupartiger?) Phosphorsäure und Ausziehen der Masse mit Wasser erhielt DARRACQ dasselbe Salz als unlöslichen Rückstand. [Sollte dies nicht metaphosphorsaures Kali sein?] — Die Lösung der mit überschüssigem kohlensauren Kali geschmolzenen Phosphorsäure liefert kleine Nadeln, sehr leicht in Wasser löslich, doch nicht ganz zerfliefslich. GRAHAM (*Pogg.* 32, 47).

		Berechnung.	SAUSSURE.
3 KO	141,6	66,48	65
cPO^5	71,4	33,52	35
3 KO, cPO^5	213,0	100,00	100

b. *Halb.* — Sonst *neutrales.* — 2KO, HO, cPO^5. Lässt sich nicht krystallisirt erhalten. GRAHAM. Die Quadratoktaeder, welche THOMSON von diesem Salze erhalten haben will, gehören vielleicht dem Salze c an. — Das Salz zersetzt sich auf nassem Wege mit schwefelsaurem und mit salzsaurem Ammoniak durch doppelte Affinität. FUNCKE (*N. Tr.* 8, 2, 60).

c. *Einfach.* — Sonst *saures* genannt. — Man fügt zu halb-phosphorsaurem oder zu kohlensaurem Kali so lange Phosphorsäure, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier röthet, dieses aber beim Trocknen wieder blau wird. Neutralisirt man wässrige Phosphorsäure genau durch wässriges Kali und dampft zum Krystallisiren ab, so schiefst einfach-phosphorsaures Kali an, und es bleibt eine alkalisch reagirende Mutterlauge. MITSCHERLICH. — Xsystem 4gliedrig (*Fig.* 23 u. 30). Krystalle von *Fig.* 23 schiefsen vorzüglich aus einer Flüssigkeit an, welche zugleich halb-phosphorsaures Kali hält. $e : e^1 = 122° 16'$ (122° 2' BROOKE); $e : e^2 = 86° 24'$; $e : r = 133° 12'$ (133° 15' BROOKE); $r : r = 90°$. MITSCHERLICH. Da die Krystalle blofs 2 At. basisches Wasser, kein Krystallwasser enthalten (KO, 2HO, $cPO)^5$, so bleiben sie selbst noch bei 204° glänzend. GRAHAM. Schmilzt in der Hitze zu einem klaren, beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glase von metaphosphorsaurem Kali. Schmeckt sehr sauer, röthet stark Lackmuspapier, jedoch so, dass die Röthung beim Trocknen verschwindet. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 74, 96); MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, 364); BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 450).

		Berechnung.		MITSCHERLICH.
KO		47,2	39,8	39,64
PO^5		71,4	60,2	61,39
c, Geglüht.		118,6	100,0	101,03

		Berechnung.		MITSCHERLICH.
KO		47,2	34,55	86,26
cPO^5		71,4	52,27	
2HO		18	13,18	13,74
Kryst.		136,6	100,00	100,00

F. *Pyrophosphorsaures Kali.* — *Halb.* 2KO, bPO^5. Durch Glühen von E, b zu erhalten. Das in Wasser gelöste Salz krystallisirt nicht beim Abdampfen, sondern ver-

wandelt sich durch Aufnahme von 1 At. basischem Wasser wieder in E, b. GRAHAM.

G. *Metaphosphorsaures Kali.* — KO, aPO^5. 1. Erhitzt man das einfach gewöhnlich phosphorsaure Kali allmälig über 204°, so erleidet es eine halbe Schmelzung und wird theilweise in Wasser unlöslich. Beinah bis zum Glühen erhitzt, wird es ganz unlöslich. Hierauf geschmolzen und bis zum Weifsglühen erhitzt, ändert es sich nicht weiter. Wasser zieht bei stundenlangem Kochen aus der gepulverten Masse nichts aus. GRAHAM erklärt sich nicht bestimmt, ob er diese Masse für metaphosphorsaures Salz hält. — 2. Das durch Mischen von wässriger Metaphosphorsäure mit Kali in einer Lösung erhaltene Salz ist beständig, lässt sich aber nicht krystallisiren. GRAHAM (*Pogg.* 32, 64).

Kalium und Schwefel.

Das Kalium vereinigt sich mit dem Schwefel bei gelindem Erhitzen unter lebhafter Feuerentwicklung. H. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Hierbei nimmt 1 At. Kalium wenigstens 1 und höchstens 5 At. Schwefel auf. BERZELIUS.

A. *Einfach-Schwefel-Kalium.* — 1. Man leitet über glühendes einfach-schwefelsaures Kali Wasserstoffgas. BERZELIUS. (KO, SO^3 + 4H = KS + 4HO.) — Das Glas- oder Porcellan-Rohr wird hierbei angegriffen durch Bildung von kieselsaurem Kali, und es entwickelt sich daher viel Hydrothiongas. BERZELIUS, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 386). — 2. Man glüht 87,2 Th. (1 At.) einfach-schwefelsaures Kali heftig mit etwas mehr als 24 Th. (4 At.) Kohle oder in einem Kohlentiegel. BERTHIER. Bei schwächerem Glühen bleibt ungefähr $\frac{1}{3}$ Kali unzersetzt, und es bildet sich ein Gemenge von Kali mit einem Schwefelkalium, welches etwas mehr als 1 At. Schwefel enthält. GAY-LUSSAC. Wendet man keine überschüssige Kohle an, so erhält man Schwefelkalium mit mehr als 1 At. Schwefel und kohlensaures Kali. WITTSTOCK. — 3. Auch bei gelindem Erhitzen von Schwefel mit überschüssigem Kalihydrat bildet sich nach BERZELIUS unter Aufkochen Einfach-Schwefelkalium, jedoch mit unterschwefligsaurem Kali gemengt. (3(KO, HO) + 4S = 2KS + KO, S^2O^2 + 3HO.) — Das nach 1) erhaltene ist hellzinnoberroth, von krystallischem Bruche; wird beim Erhitzen dunkler, schmilzt noch vor dem Glühen, und erscheint dann schwarz und undurchsichtig. BERZELIUS. Das nach 2) erhaltene ist schön fleischroth, durchscheinend, warzenförmig krystallisch, in der Glühhitze verdampfbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 233).

	Berechnung.	
K	39,2	71,01
S	16	28,99
KS	55,2	100,00

Die Verbindung verbrennt beim Glühen an der Luft

nur sehr langsam, weil sie sich schnell mit einer Rinde von schwefelsaurem Kali überzieht. BERZELIUS, BERTHIER.

Das Schwefelkalium zerfliefst an der Luft; das nach 2) erhaltene löst sich in Wasser unter bedeutender Erhitzung, so dass etwa noch beigemengte Kohle beim Befeuchten der Masse erglimmt. Die Auflösung hält entweder *gewässertes Schwefelkalium*, oder *Einfach-Hydrothion-Kali*, oder nach H. ROSE's (*Pogg.* 55, 533) Vermuthung 1 At. freies Kali auf 1 At. Hydrothion-Schwefelkalium (2KS + HO = KO + KS, HS) oder Zweifach-Hydrothion-Kali. vgl. (I, 652—653). Man erhält dieselbe Lösung, wenn man wassriges Kali in 2 gleiche Theile theilt, den einen Theil bei abgehaltener Luft mit Hydrothiongas sättigt, durch Kochen vom, durch das Wasser überschüssig absorbirten Hydrothion befreit, dann mit der andern Hälfte mischt. Farblose, alkalisch und bitter schmeckende, stark alkalisch reagirende und ätzende Flüssigkeit, welche mit Salzsäure, ohne Absatz von Schwefel, Hydrothiongas entwickelt, und die (I, 653) beschriebenen Zersetzungen zeigt. Wenn das nach 1 oder 2 dargestellte Schwefelkalium etwas mehr als 1 At. Schwefel hält, so ist die Lösung gelblich und trübt sich bei Säurezusatz durch abgeschiedenen Schwefel. Die Lösung bei abgehaltener Luft völlig abgedampft, lässt Schwefelkalium. Aus der concentrirten Lösung scheidet absoluter Weingeist das gewässerte Schwefelkalium oder Einfach-Hydrothion-Kali als eine ölige Flüssigkeit aus, die sich in einem Ueberschuss von Weingeist wieder löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 438).

Das Schwefelkalium vereinigt sich mit vielen elektronegativeren Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen, die, in Wasser gelöst, auch als hydrothionsaure Doppelsalze betrachtet werden können. — Es löst sich leicht in Weingeist.

B. *Hydrothion-Schwefelkalium.* — *Kalium-Sulfhydrat.* — 1. Eine Menge Kalium, welche mit Wasser 1 Maafs Wasserstoffgas entwickelt, in Hydrothiongas erhitzt, nimmt unter Feuerentwicklung sämmtlichen Schwefel und den halben Wasserstoff von 2 Maafs desselben auf und lässt 1 Maafs Wasserstoffgas übrig. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. Man leitet über dunkelrothglühendes kohlensaures Kali so lange Hydrothiongas, bis sich kein Wasser und keine Kohlensäure mehr entwickelt, welche unter Kochen entweichen. BERZELIUS. — Graugelb oder braun, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; weifs (wenn die Luft nicht völlig abgehalten war, gelblich), krystallisch, im geschmolzenen Zustande schwarz. BERZELIUS. — Entwickelt mit wässrigen Säuren noch einmal so viel Maafse Hydrothiongas, als das darin enthaltene Kalium aus Wasser Wasserstoffgas entwickeln würde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 185); *Ann. Chim.* 95, 164; *Ann. Chim. Phys.* 14, 363).

	Berechnung.		Oder:	Berechnung.	
KS	55,2	76,46	K	39,2	54,30
HS	17	23,54	2S	32	44,32
			H	1	1,38
KS,HS	72,2	100,00		72,2	100,00

Es zerfliefst schnell an der Luft und gibt mit Wasser, ohne Aufbrausen, eine farblose Lösung, entweder als *wässriges Hydrothion-Schwefelkalium*, oder als *Zweifach-Hydrothion-Kali* zu betrachten. Man erhält dieselbe Lösung durch Sättigen von Kalilauge bei abgehaltener Luft mit Hydrothiongas, und Austreiben des vom Wasser überschüssig absorbirten Gases durch Kochen. Bringt man Kalilauge in eine tubulirte Retorte, leitet mittelst einer Röhre durch den Tubulus Wasserstoffgas hinein, bis alle Luft ausgetrieben ist, dann Hydrothiongas, so lange es absorbirt wird, hierauf unter Erhitzen der Flüssigkeit wieder Wasserstoffgas, bis sie zu einem farblosen Syrup abgedampft ist, und verschliefst dann die Retorte, so erhält man beim Erkalten grofse, farblose 4- und 6-seitige Säulen, mit 4 oder 6 Flächen zugespitzt, an der Luft wieder zu einem Syrup zerfliefsend. Berzelius. — Die wässrige Lösung riecht schwach nach Hydrothion, schmeckt stark alkalisch und bitter, reagirt stark alkalisch und wirkt ätzend. Sie verwandelt sich an der Luft zuerst unter gelber Färbung in eine Lösung von Fünffach-Schwefelkalium und Kali, oder von hydrothionigem Kali und überschüssigem Kali ($5(KS,HS) + 8O = 2KS^5 + 3KO + 5HO$; oder: $5(KO,2HS) + 8O = 2(KO,HS^5) + 3KO + 8HO$); hierauf in eine farblose Lösung von unterschwefligsaurem Kali ($KS,HS + 4O = KO,S^2O^2 + HO$; oder: $KO,2HS + 4O = KO,S^2O^2 + 2HO$); doch treibt zugleich die Kohlensäure der Luft anfangs etwas Hydrothiongas aus, daher der Geruch. — Schwefel treibt, besonders in der Wärme, die Hälfte des Hydrothions aus, und löst sich zu gelbbraunem Fünffach-Schwefelkalium oder hydrothionigem Kali. — Säuren entwickeln Hydrothiongas, und scheiden nur in dem Fall Schwefel ab, wenn die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt gewesen war.

C. *Zweifach-Schwefel-Kalium*. — 1. Man glüht 1 At. zweifach-schwefelsaures Kali mit 7 At. oder mehr Kohle. Geiger. — 2. Man setzt die weingeistige Lösung von Hydrothion-Schwefelkalium der Luft aus, bis sie sich an der Oberfläche von entstehendem unterschwefligsauren Kali zu trüben anfängt, und dampft sie in luftleerem Raume zur Trockne ab. Berzelius. — Erhitzt man ein Gemenge von 276,8 Th. (4 At.) kohlensaurem Kali mit weniger als 112 Th. (7 At.) Schwefel, bis zum starken Rothglühen, so erhält man Doppelt-Schwefelkalium, mit schwefelsaurem und unzersetztem kohlensauren Kali gemengt. $4(KO,CO^2) + 7S = 3KS^2 + KO,SO^3 + 4CO^2$. Berzelius. — Das nach 1) dargestellte ist gelbroth, von krystallischem Gefüge und

zerfliefst an der Luft. Geiger (*N. Tr.* 3, 1, 453). Das nach 2) dargestellte ist pomeranzengelb, nicht krystallisch, leicht schmelzbar. Berzelius. — Die wassrige Lösung ist gelb und geht an der Luft ohne Absatz von Schwefel in unterschwefligsaures Kali über. Sie hält entweder Zweifach-Schwefelkalium, oder ein Gemisch von Hydrothion-Kali und hydrothionigem Kali ($4KS^2 + 4HO = 3(KO,HS) + KO,HS^5$).

	Berechnung.	
K	39,2	55,06
2 S	32	44,94
KS^2	71,2	100,00

D. *Dreifach-Schwefel-Kalium.* — 1. Man leitet über glühendes kohlensaures Kali so lange Schwefelkohlenstoffdampf, als sich noch ein permanentes Gas entwickelt. — 2. Man erhitzt ein Gemenge von 276,8 Th. (4 At.) kohlensaurem Kali und 160 Th. (10 At.) Schwefel allmälig bis zum Glühen. Hierbei bildet sich unter, von Entwicklung der Kohlensäure herrührendem, Aufblahen ein Gemisch von 1 At. schwefelsaurem Kali und von 3 At. Dreifach-Schwefelkalium ($4(KO,CO^2) + 10S = 3KS^3 + KO,SO^3 + 4CO^2$). — Auch bei weniger Schwefel bildet sich dasselbe Gemenge, nur mit dem überschüssigen kohlensauren Kali verunreinigt, wofern man allmälig nur bis zum dunklen Rothglühen erhitzt, bis die Masse ruhig fliefst; bei heftigerm Glühen dagegen bildet sich, unter kochender Entwicklung von Kohlensäure, Doppelt-Schwefelkalium. — Im festen Zustande gelbbraun, im geschmolzenen schwarz. Berzelius. — Die braungelbe wässrige Lösung entfärbt sich an der Luft unter Bildung von unterschwefligsaurem Kali und Fällung von 1 At. Schwefel. Sie hält entweder Dreifach-Schwefelkalium, oder 1 At. Hydrothion-Kali auf 1 At. hydrothioniges Kali ($2KS^3 + 2HO = KO,HS + KO,HS^5$).

	Berechnung.	
K	39,2	44,96
3 S	48	55,04
KS^3	87,2	100,00

Als Berzelius über glühendes einfach-schwefelsaures Kali so lange Hydrothiongas leitete, als sich Wasser bildete (wobei sich zugleich Schwefel aus dem Gase absetzte), so erhielt er eine Verbindung, welche in der Kälte roth und durchsichtig war, leicht schmolz und dann schwarz erschien, sich in Wasser mit gelber Farbe löste, und 40,45 Kalium auf 59,55 Schwefel enthielt. Er ist geneigt, sie für eine Verbindung von 2 At. Kalium mit 7 At. Schwefel, als ein *Viertehalb-Schwefelkalium* anzusehen.

E. *Vierfach-Schwefel-Kalium.* — 1. Man zersetzt glühendes einfach-schwefelsaures Kali durch den Dampf des Schwefelkohlenstoffs. — 2. Man bereitet ein Gemisch aus 3 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaurem Kali durch Erhitzen von 1 Th. kohlensaurem Kali mit 2 Th. Schwefel, verjagt den freien Schwefel und leitet durch die

geschmolzene Masse so lange Hydrothiongas, als dasselbe fortfährt, Wasser und Schwefel abzusetzen. Der Wasserstoff des Hydrothions nimmt, während sein Schwefel sich anderswo in der Röhre absetzt, den Sauerstoff der Schwefelsäure und des Kali's auf, und es bleiben jetzt 15 + 1 = 16 At. Schwefel auf 3 + 1 = 4 At. Kalium = 4 : 1. — Gelbbraun. BERZELIUS. — Die braungelbe wässrige Lösung dieser Verbindung setzt an der Luft, unter Umwandlung in unterschwefligsaures Kali, 2 At. Schwefel ab. Man kann in ihr die Gegenwart von 1 At. Hydrothion-Kali und 3 At. hydrothionigem Kali annehmen: $4KS^4 + 4HO = KO,HS + 3(KO,HS^5)$.

		Berechnung.	BERZELIUS.
K	39,2	37,98	36
4 S	64	62,02	64
KS^4	103,2	100,00	100

Leitet man durch ein Gemenge von Vierfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel in der Glühhitze so lange Hydrothion- (oder auch wohl irgend ein anderes nicht oxydirendes) Gas, als dadurch Schwefel fortgeführt wird, so bleiben auf 2 At. Kalium 9 At. Schwefel zurück. Diese Verbindung wird von BERZELIUS als eine eigenthümliche Schweflungs-Stufe betrachtet, welche *Fünftehalb-Schwefelkalium* zu nennen wäre.

F. *Fünffach-Schwefel-Kalium.* — 1. Man erhitzt Kalium oder Ein-, Zwei-, Drei- oder Vierfach-Schwefelkalium im Destillirgefäfs bis zum Verdampfen des überschüssigen Schwefels. — 2. Man erhitzt allmälig bis zum gelinden Glühen 4 At. (4 . 69,2 = 276,8 Th.) kohlensaures Kali mit wenigstens 16 At. (16 . 16 = 256 Th.) Schwefel, z. B. von jedem gleiche Theile. (*Schema* 37; $4(KO,CO^2) + 16S = 3KS^5 + KO,SO^3 + 4CO^2$). Die Masse steigt leicht über; hält das kohlensaure Kali Feuchtigkeit, so entwickelt sich mit dem kohlensauren Gase zugleich hydrothionsaures. Der Ueberschuss von Schwefel, er sei auch noch so grofs, verflüchtigt sich, oder er lagert sich bei geringerer Hitze, als eine besondere Schicht, über das entstandene Gemisch von 3 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaurem Kali. — Erhitzt man kohlensaures Kali mit gleichviel Schwefel nicht über 250°, so wird zwar ebenfalls alle Kohlensäure ausgetrieben, aber der Rückstand ist ein Gemisch von Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali. MITSCHERLICH. $3KO + 12S = 2KS^5 + KO,S^2O^2$. — 3. Man erhitzt gelinde Kalihydrat mit überschüssigem Schwefel. Hier entsteht ein Gemisch aus 2 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. unterschwefligsaurem Kali, welches sich zum Theil als weifses Salz über das Schwefelkalium erhebt. $3(KO,HO) + 12S = 2KS^5 + KO,S^2O^2 + 3HO$. BERZELIUS. — Dunkelgelbbraun, schmelzbar, nach Hydrothion riechend, von alkalischem bittern Geschmack und alkalischer Reaction.

		Berechnung.
K	39,2	32,89
5 S	80	67,11
KS^5	119,2	100,00

Tritt in der Glühhitze an Silber (so wie an viele andere

Metalle, Berzelius) den überschüssigen Schwefel ab, so dass Wasser aus der Masse Einfach-Schwefelkalium löst und Schwefelsilber zurücklässt. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 6, 25). Verbrennt, an der Luft erhitzt, zu schwefelsaurem Kali und schwefliger Säure. Wird, in schlecht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, allmälig zu einem Gemenge von unterschwefligsaurem Kali und Schwefel oxydirt ($KS^5 + 3O = KO, S^2O^2 + 3S$). Löst sich sehr leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser und Weingeist, in Wasser nach H. Rose (*Pogg.* 55, 533) unter Kälteerzeugung; der Weingeist lässt das schwefelsaure oder unterschwefligsaure Kali ungelöst, welches der nach Weise 2 und 3 bereiteten Verbindung beigemengt ist. — Die wässrige Lösung hält entweder Fünffach-Schwefelkalium, oder *hydrothioniges Kali* ($KS^5 + HO = KO, HS^5$). *Dieselbe Lösung erhält man nach folgenden Weisen*: 1. Man digerirt die wässrige Lösung von Einfach-, Zweifach-, Dreifach- oder Vierfach-Schwefelkalium, oder von Hydrothion-Schwefelkalium mit Schwefel bis zur Sättigung. Aus dem Hydrothion-Schwefelkalium wird hierbei 1 At. Hydrothion entwickelt. — 2. Man kocht wässriges Kali mit Schwefel. Hierbei entsteht zugleich unterschwefligsaures Kali, s. die bei Bereitungsweise 3) des Fünffach-Schwefelkaliums gegebene Formel. Kohlensaures Kali wirkt bei längerem Kochen wie Aetzkali. H. Rose (*Pogg.* 17, 327). — — Die gelbbraune Lösung geht an der Luft unter Absatz von 3 At. Schwefel in unterschwefligsaures Kali über. Bei allmäligem Zufügen einer Säure zerfällt sie in Kalisalz, Hydrothiongas und 4 At. Schwefel, der als Schwefelmilch niederfällt; dagegen allmälig zu überschüssiger Säure, wie Salzsäure, gefügt, gibt sie Kalisalz und Wasserstoffschwefel. Aehnlich verhalten sich das 2-, 3- und 4-fach Schwefelkalium, nur dass diese auch bei überschüssiger Säure neben Wasserstoffschwefel immer zugleich Hydrothion liefern. Hydrothiongas fällt aus der Lösung 4 At. Schwefel, Zweifach-Hydrothion-Kali erzeugend. Duflos (*Schw.* 62, 212). Also reciproke Affinität, je nach der Temperatur. — Die Auflösung tritt an viele schwere Metalle, besonders rasch an Kupfer, 4 At. Schwefel ab, und verwandelt sich dadurch in die farblose Lösung des Einfach-Schwefelkaliums. Vauquelin. Sie löst in der Hitze noch mehr Schwefel, der sich beim Erkalten wieder abscheidet. Berzelius.

Die *Kali-Schwefelleber, Hepar sulphuris salinum s. alcalinum*, welche durch gelindes Glühen von Schwefel mit kohlensaurem Kali in verschlossenen Gefäfsen, z. B. in bedeckten irdenen oder gusseisernen Tiegeln, am reinlichsten in Glaskolben bereitet wird, ist, je nach dem angewandten Verhältnisse, Dreifach- bis Fünffach-Schwefelkalium, mit schwefelsaurem und oft zugleich mit kohlensaurem Kali gemengt. Nimmt man auf 276,8 Th. (4 At.) einfach-kohlensaures Kali 10 . 16 = 160 Th. (10 At.) Schwefel, so erhält man ein Gemenge von 1 At. schwefelsaurem Kali und 3 At. Dreifach-Schwefelkalium; bei weniger Schwefel und schwacher Hitze ist diesem Gemenge unzersetztes kohlensaures Kali bei-

gemengt; ist die Hitze stärker, so verwandelt sich das Dreifach-Schwefelkalium durch Zersetzung von einer gröfsern Menge kohlensauren Kali's in Doppelt-Schwefelkalium. Beträgt endlich die Menge des Schwefels mehr, als 10 At., so verwandelt dieser Ueberschuss das Dreifach-Schwefelkalium in Vierfach- oder Fünffach-Schwefelkalium. Für 4 At. kohlensaures Kali sind 16 At. Schwefel erforderlich, um Fünffach-Schwefelkalium zu erzeugen. Demnach ist auf 276,8 kohlensaures Kali 160 die kleinste erforderliche Schwefelmenge, und hier erzeugt sich Dreifach-Schwefelkalium; 256 ist die gröfste, und hierdurch wird Fünffach-Schwefelkalium erzeugt; noch mehr Schwefel verflüchtigt sich, ohne in Verbindung zu treten. Bei dem gewöhnlichen Verhältnisse von 2 kohlensaurem Kali auf 1 Schwefel ist also die Schwefelmenge etwas zu klein.

G. *Unterschwefligsaures Kali.* — 1. Durch Kochen des schwefligsauren Kali's mit Schwefel. Hierbei entsteht unter gewissen Umständen auch niederschwefelsaures Kali. — 2. Man setzt die wässrige oder weingeistige Lösung von Hydrothion-Schwefelkalium, oder von 2-, 3-, 4- oder 5-fach Schwefelkalium der Luft aus. — KIRCHHOFF kocht 1 Th. Schwefel mit 3 Th. kohlensaurem Kali und 8 Th. Kalk unter Erneuerung des Wassers wiederholt ein, filtrirt, neutralisirt das überschüssige Kali mit Schwefelsäure [dieses würde bei Anwendung von mehr Schwefel nicht nöthig sein], und dampft ab, wo zuerst das schwefelsaure, dann das unterschwefligsaure Kali krystallisirt. — BERZELIUS stellt die weingeistige Lösung des Zweifach- oder Dreifach-Schwefelkaliums in einer lose verschlossenen Flasche hin; das unterschwefligsaure Kali schiefst daraus an, und wird durch Waschen mit Weingeist von anhängendem Schwefelkalium befreit. — 3. Man leitet schwefligsaures Gas durch Schwefelleberlösung, bis zur Entfärbung, filtrirt und dampft ab. — Wasserhelle, geruchlose, kühlend und hinterher bitter schmeckende 4seitige Säulen. KIRCHHOFF.

		Berechnung.		RAMMELSBERG.
3 KO	141,6	48,07		47,71
$3 S^2O^2$	144	48,88		49,48
HO	9	3,05		3,10
$3(KO,S^2O^2)+HO$	294,6	100,00		100,29

Die von RAMMELSBERG analysirten Krystalle waren im Vacuum getrocknet.

Das Salz verliert bei 200° 3,1 Proc. Wasser; hierauf stärker erhitzt, geht es, ohne etwas zu verlieren, in ein zinnoberrothes Gemeng von 1 At. Fünffach-Schwefelkalium und 3 At. schwefelsaurem Kali über. ($4(KO,S^2O^2) = KS^5 + 3(KO,SO^3)$). Nur wenn das Salz vor dem stärkern Erhitzen nicht völlig entwässert ist, entwickelt sich ein wenig Schwefel, keine schweflige Säure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 296). — 12,9 Gramm Salz liefern beim Erhitzen: a. äufserst stinkendes Gas, vom Geruch des Gassenkothes, Bleisalze schwärzend; b. 0,04 Gr. sublimirten Schwefel; c. 2,8 Gr. einer geschmolzenen braunen Materie, die sich wie ein Gemenge von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali verhält. VAUQUELIN. — An der Luft zerfliefsend. Die concentrirte Lösung ist ein dünner Syrup. Das in Wasser gelöste Salz geht an der

Luft in dem Fall in schwefligsaures, dann in schwefelsaures Kali über, dass überschüssiges Kali vorhanden ist. Sie löst einige schwere Metalloxyde auf, wie Arsen-, Kupfer-, Silber- und Quecksilber-Oxyd. KIRCHHOFF. Nicht in Weingeist löslich.

H. *Niederschwefelsaures Kali.* — *Darstellung* (I, 607, unten). — Gerade rhombische Säulen, mit 2 Flächen, die auf die scharfen Seitenkanten gesetzt sind, zugeschärft. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 3, 354). Von salzig bitterm Geschmack, neutral gegen Pflanzenfarben, luftbeständig. — 100 Th. Salz, im verschlossenen Gefäfse zum Glühen erhitzt, entwickeln 11,88 Th. Schwefel und 23,76 Th. schweflige Säure und lassen 64,36 Th. schwefelsaures Kali. ($KO, S^3O^5 = S + SO^2 + KO,SO^3$). LANGLOIS (*Ann. Pharm.* 40, 102).

		Berechnung.
KO	47,2	34,91
S^3O^5	88	65,09
KO,S^3O^5	135,2	100,00

I. *Schwefligsaures Kali.* — a. *Einfach.* *STAHL's Schwefelsalz.* — Man leitet im Woulfeschen Apparat schwefligsaures Gas durch wässriges kohlensaures Kali, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, und dampft bei abgehaltener Luft ab. — Das krystallisirte Salz, welches blofs mechanisch beigemengtes Wasser enthält, erscheint in wasserhellen Krystallen, nach BERNHARDI (*N. Tr.* 9, 2, 14) in der Form mit den Krystallen des einfach-schwefelsauren Kali's übereinkommend. Es sind nach ihm stark abgestumpfte, unregelmäfsige, doppelt-6seitige Pyramiden, mit öfters dazwischen befindlicher kurzer Säule (*Fig.* 76) u. s. w. Das Salz schmeckt durchdringend stechend und schweflig.

		Berechnung.	THOMSON.
KO	47,2	59,59	54,5
SO^2	32	40,41	43,5
Verknisterungswasser			2,0
KO,SO^2	79,2	100,00	100,0

Verknistert in der Hitze, verliert erst Wasser, dann wenig schweflige Säure, dann wenig Schwefel, und lässt ein rothes Gemenge von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 19). ($4(KO,SO^2) = 3(KO,SO^3 + KS)$). — Verpufft mit Salpeter. BERGMAN (*Opusc.* 3, 384). — Wird an der Luft undurchsichtig und zu schwefelsaurem Kali, noch schneller in aufgelöstem Zustande. Reducirt in gelöstem Zustande unter Bildung von schwefelsaurem Kali das Quecksilber-, Silber- und Gold-Oxyd zu Metall, den Braunstein, die Mennige, das Eisenoxyd und Kupferoxyd zu einem niederern Oxyd. Die Lösung wird zersetzt durch Baryt- oder Kalk-Wasser, welche daraus schwefligsauren

Baryt oder Kalk fällen; dessgl. durch doppelte Affinität durch phosphor-, schwefel-, salz- oder salpeter-saures Ammoniak oder Natron, so wie durch die löslichen Baryt- und Kalk-Salze. — Das Salz löst sich unter Erkältung in 1 Th. kaltem, in weniger heifsem Wasser auf. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 24, 254; auch *Crell's Ann.* 1800, 2, 395).

b. *Zweifach.* Krystallisirt leichter, als a, entwickelt, mit Schwefel und Wasser gekocht, die Hälfte seiner Säure. BERZELIUS (*Lehrb.* 3, 81).

K. *Unterschwefelsaures Kali.* — Man fällt unterschwefelsauren Kalk in der Siedhitze durch kohlensaures Kali, oder unterschwefelsauren Baryt bei gewöhnlicher Temperatur durch schwefelsaures Kali, oder unterschwefelsaures Manganoxydul durch Kali, immer in richtigem Verhältnisse, filtrirt und dampft ab. — Wasserhelle Krystalle. Xsystem 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 77, ohne die Fläche t und die darüber liegende; dagegen mit p-Fläche. $u^1 : u = 119° 54'$; $p : a = 126° 39'$. (Es ist die Krystallform des schwefelsauren Kali's, WALCHNER, *Schw.* 44, 245.) — Die Krystalle schmecken rein bitter, sind luftbeständig, verknistern stark in der Hitze und lassen 72,49 Proc. schwefelsaures Kali. — Sie lösen sich in 16,5 Th. Wasser von 16°, in 1,58 Th. kochendem Wasser, nicht in Weingeist. HEEREN (*Pogg.* 7, 72).

	Krystallisirt.		HEEREN.
KO	47,2	39,60	39,86
S^2O^5	72	60,40	58,75
Verknisterungswasser			1,39
KO,S^2O^5	119,2	100,00	100,00

L. *Schwefelsaures Kali.* — a. *Einfach.* — *Vitriolisirter Weinstein, Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal polychrestum Glaseri, Sal de duobus, Specificum purgans Paracelsi, Panacaea holsatica, Panacaea duplicata, Nitrum vitriolatum, Spiritus vitrioli coagulabilis.* — Kalihydrat, mit Vitriolöl betröpfelt, zeigt im Dunkeln Leuchten, HEINRICH; es absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur die Dämpfe der trocknen Schwefelsäure, H. ROSE. — Das Salz wird als Nebenproduct gewonnen bei der Bereitung der Salpetersäure und des englischen Vitriolöls und bei der Reinigung der Pottasche. — Wasserhelle, harte, meistens kleine Krystalle, von 2,6232 KARSTEN, 2,636 WATTSON, 2,662 KOPP spec. Gewicht. — Xsystem 2 u. 2gliedrig (*Fig.* 76 u. 77). $u^1 : u = 73° 28\frac{2}{5}'$; $u : m = 126° 44\frac{1}{5}'$; $u : t = 143° 15\frac{2}{5}'$; $n : n = 112° 22'$; $n : m = 146° 11'$; $n : t = 128° 49'$; $p : y = 150° 12'$; $y : m = 119° 48'$; $y : y$ unten $= 120° 24'$; $p : a = 136° 14\frac{1}{2}'$; $a : u = 133° 45\frac{1}{2}$. MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 169). vgl. die abweichenden Angaben von BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 20), W. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 20, 342) und BERNHARDI (*N. Tr.* 9, 2, 14). — Verknistert im Feuer, und schmilzt in der Glühhitze, beim Erstarren krystallisirend. Nicht verdampfbar. Schmeckt schwach salzig bitter.

	Krystallisirt.		Wenzel.	Kirwan.	Dalton.	Bérard.	Curaudau.	Thén. u. Roard.
KO	47,2	54,13	54,75	55	55,3	57,24	57,71	63,6
SO^3	40	45,87	45,25	45	44,7	42,76	42,29	36,4
KO,SO^3	87,2	100,00	100,00	100	100,0	100,00	100,00	100,0

	Bucholz	Thomson.
KO	55,67	67,6
SO^3	43,33	31,0
HO	1,00	1,4
	100,00	100,0

Wird durch Glühen mit $\frac{1}{3}$ Kohle zu Einfach-Schwefelkalium. Tritt an die meisten stärkern Säuren die Hälfte seines Kali's ab, und wird dadurch zu doppelt-schwefelsaurem Kali (I, 122, unten und *Schema* 88). 2 At. schwefelsaures Kali, in 1 At. mäfsig erwärmter Salzsäure gelöst, liefert beim Erkalten Tafeln von zweifach-schwefelsaurem Kali und Würfel von Chlorkalium; dem zweifach-schwefelsaurem Kali dagegen vermag die Salzsäure kein Kali zu entziehen. Kane (*Ann. Pharm.* 19, 1). — Das gepulverte Salz absorbirt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure sehr langsam, und entwickelt sie wieder völlig beim Erwärmen. H. Rose (*Pogg.* 38, 122). — 100 Th. Wasser lösen unter geringer Kälteerzeugung bei 0° 8,36 Theile und für jeden Grad über 0° 0,1741 Theile weiter. Gay-Lussac. Die bei 8° gesättigte Lösung zeigt 1,072 spec. Gew. Anthon (*Repert.* 59, 346). — 1 Th. Salz löst sich bei 18,75° in 9,3 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0798 spec. Gew. Karsten. In Kalilauge von 1,35 spec. Gew. ist das Salz völlig unlöslich. Liebig (*Ann. Pharm.* 11, 262). vgl. Brandes u. Firnhaber (*Berl. Jahrb.* 24, 2, 68), und Brandes u. Gruner (*Br. Arch.* 22, 147).

b. *Anderthalb.* — Schiefst aus der Lösung des einfachsauren Salzes in wasserhaltiger Schwefelsäure neben zweifach-schwefelsaurem Kali bisweilen an, und zwar in asbestartigen Fäden. R. Phillips (*Phil. Mag. Ann.* 1, 429; auch *Kastn. Arch.* 13, 198). Jacquelain gelang es nur einmal, dieses Salz zu erhalten.

	Krystallisirt.		Phillips.
2KO	94,4	42,26	42,80
$3SO^3$	120	53,71	52,45
HO	9	4,03	4,75
$2(KO,SO^3)+HO\,SO^3$	223,4	100,00	100,00

c. *Zweifach.* — 1. Man schmelzt 87,2 Th. (1 At.) einfach-schwefelsaures Kali mit 49 Th. (1 At.) Vitriolöl zusammen. — 2. Die heifse Auflösung von 1 At. einfachschwefelsaurem Kali in $\frac{1}{2}$ bis 1 At. Vitriolöl und Wasser liefert beim Erkalten zuerst Krystalle von einfach-saurem Salz; die davon getrennte Mutterlauge gibt beim Abdampfen Nadeln von wasserfreiem zweifach-sauren Salz. Dasselbe erhält man beim Abdampfen der Lösung von 1 At. einfachschwefelsaurem Kali in $1\frac{1}{2}$ bis 2 At. Schwefelsäure; aber die in letzterm Falle durch Abdampfen erhaltene Salzmasse, 5 Tage hingestellt, verwandelt sich in eine Flüssigkeit und

in Rhomboeder von gewässertem zweifach-sauren Salz; bei 3 At. Schwefelsäure auf 1 At. einfach-schwefelsaures Kali erfolgt diese Umwandlung schneller und bei 5 At. schon in 1 Stunde. Das wasserfreie, so wie das gewässerte Salz kann sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 40° entstehen; ersteres vorzugsweise bei weniger, letzteres bei mehr vorherrschender Schwefelsäure. Aus einer Auflösung von 1 At. einfach-schwefelsaurem Kali und 1 At. Vitriolöl in heifser wässriger Salz-, Salpeter-, Wein- oder Essig-Säure schiefst beim Erkalten blofs gewässertes rhomboedrisches Salz an, also wirken diese Säuren gleich überschüssiger Schwefelsäure. JACQUELAIN. — Löst man den Rückstand, welcher bei der Bereitung der Salpetersäure aus 1 At. Salpeter und 2 At. Schwefelsäure bleibt, in heifsem Wasser auf und erkältet, so krystallisirt zuerst einfach-schwefelsaures Kali heraus, nur durch anhängende Flüssigkeit sauer gemacht; die Mutterlauge liefert dann an einem kühlen Orte zarte Nadeln, und zuletzt dicke kurze Säulen von gewässertem doppelt-sauren Salze, während ein grofser Theil der Masse dendritisch auswittert. GEIGER.

Das wasserfreie Salz erscheint in feinen Nadeln, von 2,277 spec. Gew., bei 210° schmelzend. Gerade nur in der nöthigen Menge heifsen Wassers gelöst, schiefst es beim Erkalten unverändert an; aber diese Masse 4 Wochen der Luft dargeboten, lässt gewässertes Salz in Nadeln auswittern. JACQUELAIN.

Das gewässerte Salz krystallisirt theils α. in Rhomboedern von 2,163 spec. Gew., bei 197° schmelzend, theils, beim Auswittern aus dem wasserfreien Salze, β. in seidenglänzenden Faden, durch Zusammenfügung von Rhomboedern erzeugt. JACQUELAIN. — Das aus der wässrigen Lösung in gröfsern Krystallen anschiefsende gewässerte Salz ist isomorph mit dem 2 und 1gliedrigen Schwefel (I, 602, b); aber beim Erkalten nach dem Schmelzen liefert es Krystalle, mit denen des Feldspaths übereinkommend; es ist also dimorph. MITSCHERLICH. — Es erscheint theils in durchsichtigen dicken schiefen rhomboidischen Säulen, α, mit mehrern Abstumpfungen, theils in 4- und 6-seitigen Nadeln β. GEIGER. — BEUDANT (*Ann. Chim. Phys.* 4, 72) erhielt aus der Auflösung des schwefelsauren Kali's in Vitriolöl unregelmäfsige Tetraeder, aus der Auflösung in verdünnterer Säure Rhomboeder und in noch verdünnterer Rhomboeder mit P-Flächen und andern Flächen. PHILLIPS erhielt gerade rhombische Säulen und rhombische Oktaeder. — Die gewässerten Krystalle behalten bei 149° ihre Durchsichtigkeit und schmelzen erst bei 315,5°, wobei sie nur eine Spur von mechanisch anhängendem Wasser verlieren. GRAHAM. Sie schmelzen bei 200°. MITSCHERLICH. Das geschmolzene Salz erscheint als ein wasserhelles Oel, und gesteht beim Erkalten zu einer weifsen durchscheinenden harten Masse. — Das Salz schmeckt sehr sauer und röthet stark Lackmus.

	Wasserfrei.		JACQUELAIN.
KO	47,2	37,11	37,05
$2 SO^3$	80	62,89	62,95
$KO, 2SO^3$	127,2	100,00	100,00

	Gewässert.		Jacquelain. α	Jacquelain. β	Geiger. α	Geiger. β
KO	47,2	34,65	34,55	34,56	32,53	33,83
$2SO^3$	80	58,74	58,48	58,69	54,77	55,43
HO	9	6,61	6,97	6,75	12,70	10,74
	136,2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das gewässerte Salz wird von Graham u. A. betrachtet als Doppelsalz, dessen eine Basis Wasser ist = $KO,SO^3 + HO,SO^3$.

Das gewässerte Salz wird unter der Glühhitze nicht zersetzt; in der Glühhitze entwickelt es nach Gay-Lussac Vitriolöl, dann schwefligsaures und Sauerstoff-Gas und wird zu einfach-saurem Salze. Trockne schwefelsaure Bittererde oder schwefelsaures Zinkoxyd treiben aus dem geschmolzenen Salze Vitriolöl aus, indem sie sich an seiner Stelle mit dem einfach-schwefelsauren Kali zu einem Doppelsalze vereinigen. $KO,SO^3 + HO,SO^3$ gibt mit MgO,SO^3: $KO,SO^3 + MgO,SO^3$ und HO,SO^3. Graham. — Geschmolzenes Kochsalz, in das schmelzende gewässerte Salz gebracht, entwickelt sogleich Salzsäure. Mitscherlich.

1 Th. zweifach-schwefelsaures Kali löst sich in ungefähr $^1/_2$ Th. kochendem Wasser; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Aus der Lösung in gröfseren Mengen heifsen Wassers schiefst beim Erkalten um so mehr einfach-saures Salz an und es bleibt um so mehr freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit, je mehr das Wasser beträgt (bis zu einer gewissen Gränze). Geiger. Bei viel Wasser kann selbst ein Zusatz von viel Schwefelsäure zur heifsen Lösung das Anschiefsen des einfach-sauren Salzes beim Erkalten nicht hindern. Graham. Die Affinität des in gröfserer Menge einwirkenden Wassers zur Schwefelsäure überwindet die Affinität des einfach-schwefelsauren Kali's zu derselben. Kaltes Wasser zieht aus dem Salze viel Schwefelsäure mit wenig Kali und lässt einfach-saures Salz; die säulenförmigen Krystalle werden daher durch kaltes Wasser getrübt. Auch kochender Weingeist entzieht den Krystallen fast blofs Schwefelsäure und lässt sie trübe und minder sauer zurück. Geiger. vgl. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 26); Berthollet (*Stat. chim.* 1, 356); Geiger (*Mag. Pharm.* 9, 251); R. Phillips (*Phil. Mag. Ann.* 1, 429; auch *Kastn. Arch.* 13, 198); Mitscherlich (*Pogg.* 18, 152 u. 173); Graham (*Phil. Mag. J.* 6, 331); Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* 70, 311).

Nach Jacquelain gibt es krystallische Verbindungen des einfach-schwefelsauren Kali's mit gewässerter Phosphorsäure und Salpetersäure: Löst man das einfach-schwefelsaure Kali in warmer überschüssiger syrupförmiger *Phosphorsäure*, so erhält man beim Erkalten schiefe 6seitige Säulen von 2,296 spec. Gew., bei 240° schmelzend, 63,6 Proc. einfach-schwefelsaures Kali, 26,35 Phosphorsäure und 10,5 Wasser haltend = $2(KO,SO^3) + 3HO,PO^5$. Die Lösung in warmer *Salpetersäure* gibt zuerst einige Krystalle von gewässertem zweifach-schwefelsauren Kali und Salpeter, dann schiefe Säulen von 2,381 spec. Gew., bei 150° schmelzend, 39,32 Kali, 33,29 Schwefelsäure und 27,47 einfach-gewässerte Salpetersäure haltend = $2(KO,SO^3) + HO,NO^5$. — Dagegen liefert die

Lösung in Salzsäure oder Weinsäure einerseits gewässertes zweifach-schwefelsaures Kali, andrerseits Chlorkalium oder Weinstein.

[Man kann obige 2 Verbindungen aber auch als Verbindungen von gewässertem zweifach-schwefelsauren Kali mit phosphorsaurem oder salpetersaurem Kali betrachten: $2(KO,SO^3) + 3HO,PO^5 = KO,HO,2SO^3 + KO,2HO,PO^5$ und $2(KO,SO^3) + HO,NO^5 = KO,HO,2SO^3 + KO,NO^5$].

M. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium.* — *Kalium-Sulfocarbonat;* im gewässerten Zustande auch als *hydrothiocarbonsaures Kali* zu betrachten. — Entsteht beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in wässrigem Einfach-Schwefelkalium, oder in wässrigem Kali In letzterm Falle langsam und unter gleichzeitiger Erzeugung von kohlensaurem Kali (I, 642, 7). — Man fügt zu einer Lösung des Einfach-Schwefelkaliums in wenig Weingeist so lange Schwefelkohlenstoff, als er sich löst, trennt die in der Ruhe gebildete untere syrupartige Schicht von den beiden obern (die mittlere ist überschüssiger Schwefelkohlenstoff, die oberste ist Weingeist, der Mehrfach-Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff gelöst enthält), und dampft sie bei 30° ab. — 2. Man digerirt wässriges Einfach-Schwefelkalium in einer damit gefüllten, verschlossenen Flasche bei 30° mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, bis zur Sättigung, und dampft die Lösung bei 30° ab. — In beiden Fällen schiefst aus der abgedampften Lösung ein gelbes, sehr zerfliefsliches Salz an, von kühlend pfefferartigem, hinterher hepatischem Geschmacke, welches zwischen 60 und 80° sein Krystallwasser verliert, und sich in trocknes Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium verwandelt. Dieses ist rothbraun und wird, bei abgehaltener Luft erhitzt, ohne etwas Flüssiges zu entwickeln, zu einem schwarzbraunen Gemenge von Dreifach-Schwefelkalium und Kohle ($KS,CS^2 = KS^3 + C$). Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr sparsam, mit braungelber Farbe in Weingeist. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 450).

N. *Schwefel-Phosphor-Kalium.* — a. Leitet man über gelind erhitztes Viertehalb-Schwefelkalium (II, 33) 7 Stunden lang trocknes leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, so erhält man unter Entwicklung von Hydrothion eine weifse Masse von hepatischem Geschmacke ($4K,14S + PH^3 = 4KS^2,PS^5 + 3HS$).

	Berechnung.		H. ROSE.
4K	156,8	43,05	42,32
11S	176	48,33	45,02
P	31,4	8,62	
$4KS^2,PS^5$	364,2	100,00	

Bei der Bestimmung des Schwefels mittelst der Oxydation mit Salpetersäure hatte ROSE einigen Verlust durch entwickeltes Hydrothion.

Die Masse zerfliefst an der Luft und löst sich völlig in Wasser, den Geruch nach Hydrothion entwickelnd, welches bei Anwendung heifsen Wassers in Blasen frei wird, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure; die Lösung ent-

wickelt mit Salzsäure Hydrothiongas unter Fällung von Schwefel. Hiernach hält sie wohl 1 At. drittel-phosphorsaures Kali, 1 At. Dreifach-Schwefelkalium und 8 At. Hydrothion: $4KS^2 + PS^5 + 8HO = 3KO,PO^5 + KS^3 + 8HS$. H. Rose.

b. Behandelt man auf dieselbe Weise Hydrothion-Schwefelkalium mit Phosphorwasserstoffgas, so verwandelt es sich unter Bildung von Hydrothion, welches unter starkem Aufschäumen entweicht, in eine dickflüssige, nach dem Erkalten gelbröthlich-weifse Masse, mehr Kalium und Phosphor, als a enthaltend, die Feuchtigkeit der Luft begierig anziehend. H. Rose (*Pogg.* 24, 313).

Kalium und Selen.

A. *Selenkalium.* — 1. Man vereinigt Selen mit Kalium. Die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung, wodurch ein Theil des Selenkaliums sublimirt wird; bei Ueberschuss von Kalium mit einer Art von Explosion. — 2. Man glüht selenig- oder selen-saures Kali mit Wasserstoffgas oder Kohle. — 3. Man schmelzt Selen mit Kalihydrat, wobei sich ein Gemisch aus 2 At. Selenkalium und 1 At. selenigsaurem Kali erzeugt ($3KO + 1Se + xSe = 2KSe^x + KO,SeO^2$; wieviel Selen das Kalium hierbei aufnimmt, ist nicht untersucht). — 4. Man erhitzt Selen mit kohlensaurem Kali, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und derselbe Process erfolgt, wie bei 3.

Das nach 1) erhaltene Selenkalium ist geflossen, stahlgrau, von krystallischem Bruche, und von einem der Schwefelleber ähnlichen Geschmack und Geruch. Das nach 2) erhaltene ist oben dunkelbraun, an den Wandungen zinnoberroth. Das nach 3) erhaltene ist schwarz, von braunem Pulver, schwammig, schmilzt noch nicht in der Glühhitze, und ist reicher an Selen. — Das Selenkalium, welches überschüssiges Selen hält, mit Salzsäure übergossen, schwillt auf, entwickelt Hydroselen und scheidet rothe Flocken von Selen ab.

Das Selenkalium wird an der Luft feucht. Selenkalium mit überschüssigem Kalium löst sich in Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung zu einer blassrothen [bei völliger Abhaltung von Sauerstoff wohl farblosen] Flüssigkeit auf, in der wässriges Einfach-Selenkalium oder *Hydroselen-Kali* anzunehmen ist. — Das selenreichere Selenkalium, nach 1) oder 3) erhalten, gibt mit Wasser eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, aus welcher Säuren Hydroselen entwickeln und Selen niederschlagen. In der Lösung ist wässriges Mehrfach-Selenkalium, oder *hydroseleniges Kali* anzunehmen. Dieselbe Lösung, jedoch zugleich selenigsaures Kali haltend, bildet sich bei längerem Kochen von Selen mit wässrigem Kali. — Das noch mehr Selen haltende, nach Weise 4

bereitete, Selenkalium gibt mit wenig Wasser eine dunkelbraune Lösung, aus welcher durch mehr Wasser ein grofser Theil des Selens gefällt wird (wofern nicht unzersetztes kohlensaures Kali vorhanden ist, welches die Fallung hindert), so dass dieselbe rothbraune Flüssigkeit bleibt, wie im vorigen Falle. — Sämmtliche Lösungen des Selenkaliums haben einen hepatischen Geschmack und setzen an der Luft das Selen als rothes Pulver ab ($KSe^x + O = KO, + Se^x$; oder $KO,HSe^x + O = KO + Se^x + HO$). Berzelius.

B. *Selenigsaures Kali.* — a. *Einfach.* — Lässt sich durch Abdampfen, nicht durch Erkälten, in krystallischen Körnern erhalten. Schmilzt beim Erhitzen zu einer gelben Masse, die beim Erkalten wieder weifs wird. — Wird an der Luft feucht; fast in allen Verhältnissen in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

b. *Zweifach.* — Schiefst beim Erkalten der bis zur Syrupdicke abgedampften Auflösung schwierig in federartigen Krystallen an, die sich zuletzt zu einer festen Masse vereinigen. — Verliert im Feuer langsam die Hälfte seiner Säure. — Zerfliefslich; nur wenig in Weingeist löslich.

c. *Vierfach.* — Nicht krystallisirend, schnell zerfliefsend. Berzelius.

Einfach.			Zweifach			Vierfach.		
KO	47,2	45,74	KO	47,2	29,65	KO	47,2	17,41
SeO^2	56	54,26	$2SeO^2$	112	70,35	$4SeO^2$	224	82,59
KO,SeO^2	103,2	100,00	$KO,2SeO^2$	159,2	100,00	$KO,4SeO^2$	271,2	100,00

C. *Selensaures Kali.* — a. *Einfach.* — 1. Man schmelzt selenige Säure mit Salpeter, löst die Masse in Wasser und dampft ab. Zuerst schiefst Salpeter an, dann das selensaure Kali. — 2. Man trägt ein Gemenge von natürlichem Selenblei mit gleichviel Salpeter in einen glühenden Tiegel, löst in heifsem Wasser, filtrirt und lässt krystallisiren. Das hier nach dem Salpeter anschiefsende Salz ist mit etwas schwefelsaurem Kali verunreinigt. — Das Salz hat genau die Gestalt und die optischen Verhältnisse des einfach-schwefelsauren Kali's (*Fig.* 76 u. 77). $n : n = 111^\circ 48\frac{1}{2}'$; $y : y$ unten $= 120^\circ 25'$. — Verpufft auf glühenden Kohlen wie Salpeter. Löst sich fast eben so leicht in kaltem, wie in heifsem Wasser. Mitscherlich (*Pogg.* 9, 623).

	Krystallisirt.		Mitscherlich.
KO	47,2	42,45	42,16
SeO^3	64	57,55	57,84
KO, SeO^3	111,2	100,00	100,00

Kalium und Iod.

A. *Iodkalium.* — Kalium vereinigt sich sowohl mit dem festen Iod, bei geringem Drucke schon in der Kälte, als mit

dem dampfförmigen, unter Entwicklung von Wärme und violettem Lichte. Sehr kleine Mengen Iod und Kalium vereinigen sich beim Erhitzen oft unter heftiger Explosion und Zerschmetterung der Glasröhre. SEMENTINI (*Schw.* 41, 164), GM. — Ioddämpfe treiben aus glühendem Kali das Sauerstoffgas aus, Iodkalium erzeugend.

Darstellung. — 1. Man bereitet durch Schmelzen von krystallisirtem, zuvor gerösteten Brechweinstein arsenfreies Antimonkalium, schüttet dessen Pulver so lange in die Auflösung von Iod in der 12fachen Weingeistmenge, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Das auf dem Filter bleibende Antimonpulver kann durch Schmelzen mit Weinstein wieder in Antimonkalium verwandelt, und so vielmals benutzt werden. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 20, 163). — 2. Man sättigt reines oder kohlensaures Kali mit der (nach I, 690 Weise 2. bereiteten) wässrigen Hydriodsäure und dampft ab. LE ROYER u. DUMAS (*Gilb.* 68, 241). — STRATING (*Repert.* 15, 288) löst 10 Th. Iod in 160 Th. Weingeist, leitet Hydrothiongas bis zur Entfärbung durch die Lösung, filtrirt, destillirt den meisten Weingeist ab, verdünnt den Rückstand mit 132 Th. Wasser, destillirt den Rest des Weingeistes ab, sättigt das wässrige Hydriod mit 11 Th. kohlensaurem Kali und dampft zum Krystallisiren ab. — 3. Man bereitet durch Zusammenbringen von Zink, Iod und Wasser eine Lösung von Iodzink oder Hydriod-Zinkoxyd, fällt dieses durch die genau erforderliche Menge kohlensauren Kali's, filtrirt und dampft ab. LE ROYER u. DUMAS. — GIRAULT trägt die kalt filtrirte Lösung des Iodzinks nach und nach in kochendes wässriges kohlensaures Kali, bis sie kein Aufbrausen mehr bewirkt, versetzt das Gemisch mit kaltem Wasser, filtrirt und kocht den Rückstand 2mal mit kaltem Wasser aus (so behält er nur eine, durch Glühen entfernbare, Spur Iod in Gestalt von Zinkoxyd-Iodzink zurück), fällt das noch gelöste Zink durch behutsam zugefügtes kohlensaures Kali, filtrirt und dampft ab. Auch nach E. HERMANN und FR. WENDT (*Repert.* 44, 117 u. 122) hält das gefällte kohlensaure Zinkoxyd hartnäckig Iod zurück. — 4. Man bereitet eine Lösung von Einfach-Iodeisen oder Hydriod-Eisenoxydul aus 2 Th. Iod, 1 Th. Eisenfeile und 10 Th. Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, sobald sie farblos ist, schlägt das Eisenoxydul in der Siedhitze durch, in richtigem Verhältnisse zugesetztes, ätzendes oder kohlensaures Kali nieder, filtrirt und dampft ab. BAUP (*J. Pharm.* 9, 37 u. 122; auch *N. Tr.* 8, 2, 176; auch *Repert.* 13, 237; 14, 409). CAILLOT (*J. Pharm.* 8, 473). — SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 23, 100) fügt zu 1 Th. Eisenfeile, in 20 Th. Wasser vertheilt, 4 Th. Iod nach und nach, damit durch die erfolgende Erhitzung kein Iod verdampfe, zersetzt die Lösung, sobald sie farblos erscheint, sogleich mit Kali (ehe sich an der Luft basisches Hydriod-Eisenoxyd niederschlägt, welches blofs durch einen Ueberschuss von Kali zersetzbar ist) und wäscht das gefällte Eisenoxydulhydrat in einer unten abgesprengten und mit Papier und Leinwand zugebundenen Flasche anhaltend aus. — Man kann das wässrige Iodeisen auch in einem gusseisernen Kessel darstellen; man fälle mit etwas überschüssigem Kali, und setze das Ganze der Luft aus, bis das Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat verwandelt ist, welches sich besser waschen lässt [aber wohl Iod zurückhält]. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 406). [Die Fällung des Iodeisens durch Aetzkali in der Siedhitze möchte am dienlichsten sein.]

— 5. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 2 Th. Antimonpulver und 5 Th. Iod in einem Glaskolben sehr gelinde, wo die Verbindung augenblicklich erfolgt, zerschlägt nach dem Erkalten den Kolben, pulvert das Iodantimon und trägt es in heifses Wasser, welches ²/₃ des Iods als reines Hydriod auszieht, decanthirt, kocht das zurückbleibende Antimonoxyd-Iodantimon mit überschüssigem kohlensauren Kali, dem es alles Iod abtritt, filtrirt, und neutralisirt das alkalische Filtrat mit der zuerst erhaltenen Hydriodsäure. SERULLAS (*J. Pharm.* 14, 19 u. 55). — 6. Man dampft ein Gemisch aus 2 Th. Iod, 1 Th. Kalihydrat und 6 Th. Wasser zur Trockne ab, erhitzt die Masse in einer Retorte, so lange sich Sauerstoffgas entwickelt, löst den Rückstand in Wasser, sättigt das noch freie Kali mit wässrigem Hydriod und dampft ab. LE ROYER u. DUMAS. — Beim Auflösen des Iods in wässrigem Kali bildet sich Iodkalium und iodsaures Kali; letzteres wird durch Glühen unter Sauerstoffentwicklung ebenfalls in Iodkalium verwandelt. — Das Kali muss möglichst frei von kohlensaurem sein; denn letzteres verwandelt sich in zweifach-kohlensaures, welches kein Iod aufnimmt, und nach dem Glühen der Masse als einfach-kohlensaures beigemengt bleibt. Da während des Einkochens der Aetzlauge, um Kalihydrat zu erhalten, wieder Kohlensäure hinzutritt, so ist gute Aetzlauge dem Kalihydrat vorzuziehen. — Man bringt in die kalte oder schwach erwärmte Lauge so lange Iod, bis sie sich eben braun zu färben beginnt; mehr Iod würde bei nachherigem Erhitzen wieder entweichen. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 23, 100; 25, 55); REIMANN (*Mag. Pharm.* 23, 89). — Das Glühen wird in Retorten oder Kolben von Glas, oder in bedeckten porcellanenen Krügen oder gusseisernen Töpfen, welche höchstens zur Hälfte gefüllt sind, vorgenommen. Durch das Spritzen der Masse kann Verlust eintreten, und das an die kälteren Wandungen Gespritzte kann unzersetztes iodsaures Kali enthalten. Es ist gelinde aber anhaltende Glühhitze nöthig; bei zu geringer bleibt iodsaures Kali unzersetzt, bei zu starker verdampft Iodkalium, besonders in offenen Gefäfsen. — Auch kann sich aus dem iodsauren Kali ein Theil des Iods beim Glühen entwickeln. Daher scheint die von ORFILA empfohlene und von GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 393) bewährt gefundene Methode sehr zweckmäfsig, die abgedampfte Masse mit Kohlenpulver gemengt zu glühen, wo blofs Kohlensäure, ohne alles Iod entweicht und die Zersetzung des iodsauren Kali's bei viel schwächerem und kürzerem Glühen erfolgt. — Die geglühte Masse wird in Wasser oder Weingeist (welcher das etwa vorhandene kohlensaure Kali gröfstentheils zurücklässt) gelöst, und durch Krystallisiren gereinigt. — 7. Man löst in erwärmtem wässrigen Kali so lange Iod, bis die Flüssigkeit sich eben bräunlich färbt, und geröthetes Lackmuspapier nicht mehr bläut, verdünnt sie mit Wasser, leitet so lange Hydrothiongas hindurch, bis alles iodsaure Kali in Iodkalium verwandelt ist, und die Flüssigkeit daher anhaltend nach Hydrothion riecht, filtrirt, kocht auf, zum Verjagen desselben, fügt noch Kali hinzu, wofern die Flüssigkeit freies Hydriod enthält, oder wässriges Hydriod, wofern Ueberschuss von Kali gegeben ist, und dampft ab. TURNER (*Edinb. med. J.* Nr. 84, 20). — Der hierbei niederfallende Schwefel hält Iod; das erhaltene Iodkalium ist gelb, auch nach dem Schmelzen, und scheint neben Iodkalium Schwefelkalium zu enthalten. SCHINDLER. — 8. Man versetzt eine weingeistige Lösung von

Iod (oder in Wasser vertheiltes Iod) so lange mit einer weingeistigen oder wässrigen Lösung von Schwefelkalium, bis erstere entfärbt ist, filtrirt und dampft ab. TADDEI (*J. Pharm.* 10, 179). — ($KS^x + J = KJ + S^x$; oder: $KO,HS^x + J = KO,HJ + S^x$). — TADDEI löst das Iod in Weingeist von 20 bis 25° Bm. und fügt dazu wässriges Einfach-Schwefelkalium. — Hierbei wird wegen des Weingeistes ein braungefärbtes Iodkalium erhalten, daher füge man zu 1 Th. Iod, in 6 Th. Wasser vertheilt, so lange wässriges Einfach-Schwefelkalium, unter häufigem Schütteln, bis die Flüssigkeit farblos und klar ist, bei zu viel Schwefelkalium ist sie trübe und bedarf eines Zusatzes von etwas Iod. FAU (*J. Pharm.* 11, 403). — Aehnlich verfährt DUFLOS (*Berl. Jahrb.* 28, 2, 211), welcher 4 Th. schwefelsaures Kali mit 1 Th. Kohle im irdenen Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen glüht, das erhaltene Schwefelkalium bei abgehaltener Luft in der 3fachen Wassermenge löst, hierzu so lange Iod fügt, bis eine filtrirte Probe farblos erscheint, filtrirt, krystallisiren lässt, die Mutterlauge abdampft und glüht und daraus durch Auflösen noch Krystalle gewinnt. — Auch bei Vermeidung des Weingeistes theilt sich dem Iodkalium Schwefel mit; es wird beim Erhitzen grau, entwickelt Hydrothion und hält jetzt einen schwarzen Körper beigemengt, welcher schwefelhaltige Kohle zu sein scheint. Auch kann das durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle erhaltene Schwefelkalium ätzendes und kohlensaures Kali enthalten, und dadurch die Beimengung von etwas iodsaurem und kohlensaurem Kali veranlassen. SCHINDLER. — BRANDES und SCHRADER (*Br. Arch.* 16, 103) wenden die weingeistige Lösung der gewöhnlichen Schwefelleber an. — 9. Man verwandelt wässriges Schwefelbaryum durch Iod in Iodbaryum und fällt das Filtrat durch ein schickliches Kalisalz. — LIEBIG (*N. Tr.* 18, 2, 259) glüht 6 Th. Schwerspath mit 1 Th. Kienrufs, löst das Schwefelbaryum in Wasser, trägt in das Filtrat so lange Iod, als es sich löst, filtrirt vom Schwefel ab, fällt die farblose Flüssigkeit durch kohlensaures Kali, filtrirt und dampft ab. — WITTSTOCK (*Pogg.* 55, 428) fällt durch schwefelsaures Kali. Man muss das Schwefelbaryum mit so viel Wasser behandeln, dass es sich sogleich vollständig löst, sonst bleibt Baryt ungelöst, und die Flüssigkeit, welche Zweifach-Hydrothion-Baryt hält, erzeugt mit dem Iod mehr Hydriod, als zur Sättigung des Baryts nöthig ist, so dass eine saure Flüssigkeit entsteht. H. ROSE. Dieses schadet bei der Fällung durch schwefelsaures, nicht bei der durch kohlensaures Kali.

Das bei mehrern dieser Darstellungen dem Iodkalium beigemengte kohlensaure Kali wird theils durch Neutralisiren mit wässrigem Hydriod, theils durch Auflösen des Iodkaliums in Weingeist beseitigt.

Die Weisen 2, 4 und 6 (wenn man in letzterm Falle den Rückstand mit Kohle glüht) haben den Vorzug.

Verunreinigungen des Iodkaliums. — *Kohlensaures Kali.* Macht dasselbe alkalischer reagirend und zum Zerfliefsen geneigter. Bewirkt Aufbrausen mit Säuren. Bleibt beim Auflösen in starkem Weingeist zurück. — *Iodsaures Kali.* Die Auflösung bräunt sich bei Zusatz von Salzsäure oder Weinsäure durch Abscheidung von Iod oder Bildung von hydriodigem Kali. — *Chlorkalium* oder *Chlornatrium.* Aus dem Niederschlag, den die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gibt, löst sich das Chlorsilber in überschüssigem Ammoniak auf, und lässt sich aus dem Filtrate durch reine Salpetersäure fällen. ROBIQUET's umständlichere Methode: (*J. Pharm.* 8, 140). — *Schwefelsaures Kali.* Fällt die Barytsalze; bleibt beim Auflösen in Weingeist zurück. — *Schwefelhaltige organische Materie,* vielleicht xanthonsaures Kali. Mischt sich dem Iodkalium bei, zu dessen Bereitung zugleich Weingeist und Hydrothion oder ein Schwefelmetall angewandt wurde. Solches Iodkalium hat einen widrigen Geruch, dem der Asa foetida ähnlich, wird beim Erhitzen graubraun und ent-

wickelt schweflige Säure; der Rückstand, mit Wasser behandelt, lässt schwefelhaltige Kohle, und die Lösung hält neben Iodkalium schwefelsaures Kali. SCHINDLER.

1 Th. Iodkalium muss sich in $^3/_4$ Th. Wasser oder in 6 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur völlig lösen. BAUP. — 1 At. (165,2 Th.) Iodkalium fällt in der wässrigen Lösung vollständig 1 At. (136,8 Th.) Einfach-Chlorquecksilber (KJ + HgCl = KCl + HgJ); aber das gefällte Iod-Quecksilber löst sich in 1 At. Iodkalium völlig wieder auf (2KJ + HgCl = KCl + KJ, HgJ). Man löse daher in 2 gleichen Wassermengen einerseits 2 At. (330,4 Th.) des zu prüfenden Iodkaliums, andrerseits 1 At. (136,8 Th.) Sublimat. Man fügt dann zu 1 Maafs der Iodkaliumlösung so lange Sublimatlösung, *bis* eben ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt; ist hierzu 1 Maafs der letztern Lösung nöthig, so ist das Iodkalium völlig rein; entstände schon bei $^1/_2$ Maafs Sublimatlösung ein bleibender Niederschlag, so wäre das Iodkalium zur Hälfte mit fremdartigen Stoffen verunreinigt u. s. w. MAROSEAU (*J. Pharm.* 18, 302).

Das Iodkalium schiefst aus der wässrigen Lösung in weifsen, bald durchsichtigen, bald trüben Würfeln, verlängerten Würfeln, Trichtern und Oktaedern an. KANE (*Phil. Mag. J.* 16, 222) erhielt Krystalle, die dem viergliedrigen Systeme anzugehören scheinen. *Fig.* 29 u. 32; e : Seitenkante = 150°; e : p = 120°; e : e' = 105°; e, über dem Scheitel : e hinten = 60°; also vielleicht Dimorphie; aber die Krystalle zeigten einfache Strahlenbrechung. — Spec. Gew. 2,9084 KARSTEN, 3,091 BOULLAY. Nach dem Schmelzen gesteht es zu einer krystallischen, perlglänzenden Masse. GAY-LUSSAC (*Gilb.* 49, 26). Es schmilzt noch unter der Rothglühhitze; es verdampft unzersetzt an der freien Luft bei mäfsigem Glühen, in einer Glasröhre erst beim Erweichungspunct derselben. SCHINDLER. Schmeckt scharf, und bläut schwach geröthetes Lackmus.

		Nach GAY-LUSSAC.
K	39,2	23,73
J	126	76,27
KJ	165,2	100,00

Chlor zersetzt das erhitzte Iodkalium in Chlorkalium und Iod. GAY-LUSSAC. Aus der Auflösung in 2 Th. Wasser fällt Chlorgas zuerst das Iod; aber dieses verschwindet durch mehr Chlor wieder unter Bildung einer Verbindung von Dreifach-Chloriod mit Chlorkalium, welche die Flüssigkeit gelb färbt und reichlich anschiefst. FILHOL. (KJ + 4Cl = KCl, JCl^3.) — Das Iodkalium wird durch Abdampfen mit Salpetersäure völlig in Salpeter zersetzt. SERULLAS. — Es entwickelt beim Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak unter Bräunung reichlich Iod. EMMET. — Verwandelt sich beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali in iodsaures Kali; erzeugt, mit salpetersaurem Kali oder Baryt erhitzt, wenig iodsaures Kali oder Baryt, mit Baryumhyperoxyd etwas mehr. O. HENRY (*J. Pharm.* 18, 345). Es zersetzt sich in den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure unter rothbrauner Färbung in schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Iod. H. ROSE (*Pogg.* 38, 121) (KJ + 2SO^3 = KO, SO^3 + SO^2 + J). Mit verdünnter

Schwefelsäure destillirt, liefert es zuerst Hydriod, dann bei weiterer Concentration Iod, das sich im Hydriod löst, und schweflige Säure, welche sich im Destillat mit dem Wasser und Iod wieder in Schwefelsäure verwandelt. Mit Braunstein und Vitriolöl erhitzt, gibt es blofs Iod, keine schweflige Säure. Ein Gemeng aus gleichen Theilen Iodkalium, Kochsalz, Salpeter und Vitriolöl entwickelt vorzüglich Chloriod. SOUBEIRAN. — Wasserdampf über glühendes Iodkalium geleitet, entwickelt viel Hydriodgas; der Rückstand ist alkalisch. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 31, 33). — Das Gemenge von Iodkalium und Salmiak gibt beim Erhitzen Salmiak, freies Iod und Iodammoniak, während Iodkalium und Chlorkalium bleibt. Das Gemenge hält sich an trockner Luft, wird an feuchter langsam feucht und braun, durch Zersetzung des sich bildenden Hydriodammoniaks. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 22, 144).

Das Iodkalium zerfliefst nur an sehr feuchter Luft; leichter, wenn kohlensaures Kali oder andere zerfliefsliche Salze beigemengt sind. Es löst sich in Wasser unter einer Erkältung, die 24° betragen kann; 1 Th. löst sich bei 12,5° in 0,735 Th. und bei 16° in 0,709 Th. Wasser BAUP; bei 18° in 0,7 Th. und bei 120° ungefähr in 0,45 Th. Wasser GAY-LUSSAC. Die gesättigte Lösung siedet bei 120°. BAUP. Es löst sich bei 12,5° in 5,5 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. und bei 13,5° in 39 bis 40 Th. absolutem Weingeist; heifser Weingeist löst viel mehr und setzt beim Erkalten *Nadeln* ab. BAUP. Die wässrige farblose Lösung, welche man als wässriges *Hydriod-Kali* betrachten kann, liefert beim Abdampfen wieder Krystalle von Iodkalium. Die verdünnte Lösung färbt sich mit weniger Chlor gelb, und entfärbt sich mit mehr; aber bei Gegenwart von Bromkalium bleibt die dem Brom zukommende gelbe Färbung. SIMON (*Repert.* 65, 200). Sie färbt durch Chlor gebleichtes Papier braun. BAUP. Sie zeigt die braungelbe Färbung mit Chlor bis zu der Verdünnung von 1 Th. Iodkalium mit 3000 Th. Wasser; die braungelbe Färbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure bis zu 6000 Th. Wasser; den rothen Niederschlag mit Doppelt-Chlorplatin bis zu 12000 Th. Wasser und den grüngelben Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul bis zu 60000 Th. Wasser. DUBLANC (*J. Chim. med.* 2, 120).

B. *Zweifach-Iodkalium* oder *hydriodiges Kali*. — Die Lösung von 100 Th. Iodkalium in 400 Th. Wasser nimmt schnell, die in noch mehr Wasser nimmt langsam noch 76,5 Th. (1 At.) Iod auf. BAUP. Die Lösung ist dunkelrothbraun und neutral und verliert das aufgenommene Iod beim Kochen oder beim Aussetzen an die Luft. GAY-LUSSAC. Es ist Abdampfen zur Trockne und fast Schmelzhitze nöthig, um alles überschüssige Iod auszutreiben. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 390). — Die Lösung von 100 Th. Iodkalium in 200 Th. Wasser löst 153 Th. (2 At.) Iod auf, zu einer schwarzbraunen, metallglänzenden, bei durchfallendem Lichte sehr dunkel-

roth erscheinenden Flüssigkeit, welche bei Wasserzusatz die Hälfte des aufgelösten Iods fallen lässt. BAUP.

C. *Iodigsaures Kali?* — a. Löst man gleiche Atome Iod und käufliches (Kohlensäure-haltendes) Kalihydrat in Wasser, dampft die dunkelbraune Lösung zur Trockne ab, ohne so stark zu erhitzen, dass sich Sauerstoffgas entwickelt, löst die Masse in Wasser, dampft ab, und lässt langsam erkalten, so erhält man viele, sehr grofse Krystalle, von denen des Iodkaliums und des iodsauren Kali's verschieden. Weingeist zieht aus ihnen Iodkalium aus, iodsaures Kali lassend, und Wasser bildet mit ihnen eine Lösung, in der sich Iodkalium und Iodsäure nachweisen lässt. Also ein, dem Natronsalz von MITSCHERLICH analoges Salz. REIMANN (*Mag. Pharm.* 23, 89).

b. Kaltes wässriges kohlens. Kali bildet mit weniger Iod eine farblose, nach Iod riechende, mit mehr Iod eine braunrothe Lösung, ohne alle Entwicklung von Kohlensäure, sofern zweifach-kohlensaures Kali entsteht. Die braune Lösung entwickelt beim Erhitzen Ioddampf, dem sich erst beim Sieden kohlensaures Gas beigesellt. Erst durch 3maliges Abdampfen, Wiederauflösen und Zufügen von Iod gelingt es, alles kohlensaure Kali in Iodkalium und iodsaures Kali zu verwandeln. REIMANN. — [Die anfangs in der Kälte erhaltene Lösung könnte iodigsaures Kali halten.]

c. Beim Erhitzen von Kalihydrat mit Iod höchstens bis auf 200° soll sich nach GROUVELLE Iodkali bilden.

D. *Iodsaures Kali.* — Das von GAY-LUSSAC durch Vermischen des einfachsauren Salzes mit Kali dargestellte basische Salz vermochte RAMMELSBERG nicht zu erhalten, es schoss einfach-saures an. — a. *Einfach.* — Iod bildet mit wässrigem Kali unter Wärmeentwicklung 1 At. iodsaures Kali und 5 At. Iodkalium oder Hydriod-Kali ($6KO + 6J = KO,JO^5 + 5KJ$). — 1. Man fügt zu Kalilauge so lange Iod, bis sie sich bleibend zu bräunen beginnt, dampft die Lösung zur Trockne ab, und zieht aus dem Rückstande das Iodkalium durch Weingeist von 0,81 spec. Gew. aus. Sollte dem zurückbleibenden iodsauren Kali kohlensaures beigemengt sein, so zersetzt man dieses durch Essigsäure, dampft ab, und entfernt das essigsaure Kali durch Weingeist. GAY-LUSSAC. — 2. Man löst Dreifach-Chloriod in Kalilauge. BERZELIUS. Hierbei entsteht zugleich Iodkalium und Chlorkalium, welches wegen geringerer Löslichkeit in Weingeist schwieriger zu scheiden ist ($3JCl^5 + 12KO = 2(KO,JO^5) + 9KCl + KJ$). — 3. Man erhitzt Iodkalium im hessischen Tiegel bis zum Schmelzen, lässt ihn erkalten, bis die Masse nur noch halbflüssig ist, und trägt in diese nach und nach 1½ Th. chlorsaures Kali. Die Masse wird flüssig, bläht sich auf und erstarrt zu einem schwammigen Gemenge von iodsaurem Kali und Chlorkalium. Man löst es in heifsem Wasser, lässt das iodsaure Kali krystallisiren, löst die Krystalle in Wasser und fällt sie daraus durch Weingeist. O. HENRY (*J. Pharm.* 18, 345; auch *Schw.* 65, 442). — Kleine, weifse, luftbeständige, wie es scheint, würflige Krystalle. GAY-LUSSAC.

		Berechnung.
KO	47,2	22,14
JO^5	166	77,86
KO,JO^5	213,2	100,00

Schmilzt und schäumt bei dunkler Glühhitze auf, und verwandelt sich unter Entwicklung von **22,59** Proc. Sauerstoffgas in ruhig schmelzendes Iodkalium, **77,41** Proc. betragend. GAY-LUSSAC. Treibt man nur einen Theil des Sauerstoffs aus, so hält der Rückstand blofs Iodkalium und iodsaures Kali, kein überiodsaures. RAMMELSBERG. Nach HERZOG (*N. Br. Arch.* 14, 90) entwickelt das iodsaure Kali, in einer Glasröhre geglüht, aufser Sauerstoffgas auch Ioddampf, und lässt einen alkalischen Rückstand. — Das iodsaure Kali verpufft auf glühenden Kohlen mit purpurner Flamme. GAY-LUSSAC. — In Wasser gelöst wird es durch Hydrothiongas unter Fällung von Schwefel und Bildung von viel Schwefelsäure zuerst in braunes hydriodiges, dann in farbloses Hydriod-Kali verwandelt. H. ROSE. Schweflige Säure färbt die Lösung ebenfalls zuerst braunroth und entfärbt sie dann wieder. REIMANN. Arsenige Säure reducirt aus der Lösung Iod. SIMON (*Repert.* 65, 209). — Concentrirte Salzsaure bildet mit dem Salze Wasser, Chlor und Dreifach-Chloriod-Chlorkalium ($KO,JO^5 + 6HCl = KCl,JCl^3 + 6HO + 2Cl$). FILHOL. — Die Lösung des Salzes in überschüssiger kochender Salpetersäure lässt beim Erkalten Iodsäure anschiefsen, während Salpeter gelöst bleibt; wird sie jedoch zur Trockne abgedampft, so bleibt unter Zersetzung der Hälfte des erzeugten Salpeters ein Gemenge von **1** At. Salpeter und **1** At. zweifach-iodsaurem Kali; und bei noch stärkerem Erhitzen wird alle Salpetersäure, in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zersetzt, ausgetrieben, so dass einfach-iodsaures Kali bleibt. PENNY (*Ann. Pharm* 37, 203; auch *J. pr. Chem.* 23, 297). — Ist der Lösung dieses Salzes Iodkalium beigemischt, so fallen stärkere Säuren daraus Iod; Essigsäure gibt blofs eine braunrothe Färbung durch Bildung von hydriodigem Kali. REIMANN. — Löst sich in **13** Th. Wasser von **14°**, GAY-LUSSAC; leichter in solchem, welches Iodkalium hält, GIRAULT, nicht in Weingeist.

b. *Zweifach.* — **1.** Die wässrige Lösung von a, mit Salzsäure versetzt, gibt bei Weingeistzusatz einen Niederschlag von b. — **2.** Man sättigt wässriges Dreifach-Chloriod unvollständig durch ätzendes oder kohlensaures Kali, wobei sich das Gemisch erhitzt; beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von b mit Chlorkalium (die Mutterlauge, mit Kali gesättigt, liefert noch a). Die Lösung der obigen Verbindung in viel Wasser, bei **25°** an der Luft verdunstet, liefert das Salz b schön krystallisirt. — Wasserhelle, gerade rhombische Säulen, mit **2** Flächen zugeschärft, von saurem, zusammenziehenden Geschmacke, Lackmus röthend. — Entwickelt in der Hitze Sauerstoffgas und Ioddampf, und wird erst zu einfach-iodsaurem Kali, dann zu Iodkalium. Verpufft auf glühenden Kohlen. Löst sich in **75** Th. Wasser von **15°**; nicht in Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 22, 181; 43, 144; 45, 59).

Berechnung nach SERULLAS.		
KO	47,2	12,44
2 JO^5	332	87,56
$KO, 2JO^5$	379,2	100,00

Nach PENNY halten die Krystalle 1 At. Wasser.

c. *Dreifach.* — Entsteht beim Vermischen wässriger Iodsäure mit wenig Kali oder beim Versetzen des gelösten einfach- oder zweifach-iodsauren Kali's mit Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Kieselfluss-Säure. — Man erhitzt wässriges einfach-iodsaures Kali mit einem grofsen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und lässt die Lösung bei 25° an der Luft verdunsten, wo das Salz anschiefst. Die Mutterlauge hält eine Verbindung von zweifach-schwefelsaurem Kali mit zweifach-iodsaurem Kali. s. u. — Grofse wasserhelle rhomboidale Krystalle, frei von Schwefelsäure, sich mit der Zeit röthlich färbend. Entwickelt, bis zum Schmelzen erhitzt, Sauerstoffgas nebst ²/₃ seines Iods und lässt Iodkalium. Löst sich bei 15° in 25 Th. Wasser; diese Lösung liefert beim Verdunsten zuerst Krystalle von zweifach-, dann von dreifach-saurem Salz. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 117).

Berechnung nach SERULLAS.		
KO	47,2	8,66
3 JO^5	498	91,34
$KO, 3JO^5$	545,2	100,00

E. *Ueberiodsaures Kali.* — a. *Halb.* — Man dampft die mit Kali versetzte Lösung von b zum Krystallisiren ab. — Kleine weifse Krystalle, wasserfrei, beim Erhitzen in 22,188 Proc. Sauerstoffgas und in 77,735 Proc. eines Gemisches von Kali und Iodkalium zerfallend; nicht schwerer, als b in Wasser löslich.

b. *Einfach.* — Man leitet durch eine mit ätzendem oder kohlensaurem Kali versetzte Lösung des einfach-iodsauren Kali's Chlorgas. Das Salz fällt in kleinen weifsen Krystallen nieder, beim Erhitzen in 27,134 Proc. Sauerstoffgas und 72,95 Proc. Iodkalium zerfallend, schwer in Wasser löslich, von den Eigenschaften des überchlorsauren Kali's. MAGNUS u. AMMERMÜLLER (*Pogg.* 28, 521).

Berechnung von a.			Berechnung von b.		
2 KO	94,4	34,16	KO	47,2	20,59
JO^7	182	65,84	JO^7	182	79,41
$2KO, JO^7$	276,4	100,00	KO, JO^7	229,2	100,00

Kalium und Brom.

A. *Brom-Kalium.* — Das Kalium verbindet sich mit dem Brom unter heftiger Feuerentwicklung, Verpuffung und Zerschmetterung der Glasröhre Erhitztes Kalium zersetzt das Hydrobromgas; Bromdampf treibt aus dem schmelzenden

Iodkalium das Iod aus. BALARD. — 1. Man sättigt wässriges Hydrobrom mit Kali und dampft ab. BALARD. — 2. Man zersetzt wässriges Bromeisen durch kohlensaures Kali im richtigen Verhältnisse, kocht, bis der Niederschlag braun geworden ist, filtrirt und dampft ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 54). — 3. Man trennt aus der bei der Bereitung (1) des Broms (I, 700) erhaltenen Kaliflüssigkeit durch Krystallisiren das bromsaure Kali vom Bromkalium, und reinigt dieses vom anhängenden Bromkohlenstoff durch Glühen. — 4. Man löst in wässrigem Kali so lange Brom auf, bis einige Färbung eintritt, und dampft ab, glüht, löst in Wasser, sättigt die Flüssigkeit völlig mit Hydrobrom und dampft wieder ab. — 5. Man leitet durch diese Lösung des Broms in wässrigem Kali *überschüssiges Hydrothion, um alles bromsaure Kali in hydrobromsaures zu verwandeln, verjagt das überschüssige* Hydrothion durch Aufkochen, filtrirt vom Schwefel ab, neutralisirt das etwa überschüssige Hydrobrom durch Kali, oder das etwa überschüssige Kali durch Hydrobrom und dampft ab. LÖWIG. — Hält bisweilen Iodkalium (*J. Chim. med.* 18, 605).

Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in stark glänzenden, bisweilen zu Säulen verlängerten oder zu Tafeln verkürzten Würfeln, BALARD, selten in Oktaedern, MARX (*Schw.* 49, 103 u. 249), in der Hitze verknisternd und ohne Zersetzung schmelzbar, von stechendem Geschmacke. BALARD. Spec. Gew. 2,415 KARSTEN.

	Berechnung.		BALARD.	LIEBIG.
K	39,2	33,33..	34,44	32,58
Br	78,4	66,66..	65,56	67,42
KBr	117,6	100,00	100,00	100,00

100 Th. Bromkalium liefern 160,3 Th. Bromsilber. LIEBIG.

Wird in der Glühhitze durch Chlor, nicht durch Iod zersetzt. Erzeugt mit wässriger unterchloriger Säure unter Entwicklung von Chlor und Brom bromsaures Kali und Chlorkalium. BALARD. Verwandelt sich beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali in bromsaures Kali. O. HENRY. — Löst sich unter Kälteerzeugung in Wasser, in heifsem reichlicher, als in kaltem, so dass beim Erkalten der in der Hitze gesättigten Lösung Bromkalium anschiefst. Löst sich wenig in Weingeist. BALARD.

B *Mehrfach-Brom-Kalium*, oder *hydrobromiges Kali?* — Die wässrige Lösung des Bromkaliums löst nach BALARD nicht mehr Brom auf, als reines Wasser; nach LÖWIG dagegen nimmt eine Lösung von 1 Th. Bromkalium in 6 Th. Wasser so viel Brom auf, wie sie bereits enthält, eine röthliche Flüssigkeit bildend, die sich bei gelindem Erwärmen unter Verlust des gelösten Broms entfärbt. Eine Lösung von 1 Th. Bromkalium in 1 Th. Wasser nimmt 2mal so viel Brom auf, als sie enthält, und unter einer solchen Wärmeentwicklung, dass das überschüssige Brom unter Aufbrausen entweicht, und bildet eine schwarzbraune dickliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser ohne Abscheidung von Brom mischt, aber dasselbe an der Luft oder beim Erhitzen verliert.

C. *Unterbromigsaures Kali?* — Concentrirte Kalilauge nimmt Brom unter starker Wärmeentwicklung auf und bildet, so lange das Kali noch vorwaltet, eine blassgelbe, dem Chlorkalk ähnlich riechende, Lackmus und Indig entfärbende Flüssigkeit, welche nur sehr wenig bromsaures Kali anschiefsen lässt, und aus welcher die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure Brom entwickeln, und Ammoniak Stickgas. Sobald ein Ueberschuss von Brom hinzugefügt ist, setzt die Flüssigkeit viel bromsaures Kali ab, und zeigt, nachdem das darin enthaltene freie Brom an der Luft verdunstet ist, keine entfärbende Wirkung mehr. Auch Licht, Wärme, und zum Theil selbst das Verdunsten im Vacuum zerstören die Bleichkraft durch Bildung von bromsaurem Kali. Ohne Zweifel entsteht anfangs ein Gemisch von Bromkalium und unterbromigsaurem Kali, dann, bei überschüssigem Brom, entsteht Bromkalium und bromsaures Kali (I, 703). — Kohlensaures Kali verhält sich eben so; es bildet mit unzulänglichem Brom eine bleichende Flüssigkeit, die zugleich zweifach-kohlensaures Kali hält; und mit überschüssigem Brom erzeugt es Bromkalium und bromsaures Kali. Das Brom treibt aus zweifach-kohlensaurem Kali die Kohlensäure aus. Balard (*J. pr. Chem.* 4, 165). — Trägt man das Brom vorsichtig unter Umrühren in die kaltgehaltene Kalilauge, so dass diese kalt und überschüssig bleibt, so erhält man kein bromsaures Kali, sondern eine citrongelbe bleichende Flüssigkeit, nicht nach Brom riechend, beim Kochen kein Brom entwickelnd, sich den Chloralkalien ähnlich verhaltend. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 24, 291). — Auch Löwig erhielt mit wässrigem kohlensauren Kali und Brom eine gelbliche, Pflanzenfarben zerstörende, Papier zerfressende, dem Chlorkali ähnlich riechende Flüssigkeit, die beim Kochen Kohlensäure entwickelte, dann beim Erkalten bromsaures Kali absetzte und damit die Bleichkraft verlor.

D. *Bromsaures Kali.* — Man sättigt mäfsig concentrirtes Kali (oder in der Hitze auch kohlensaures Kali) mit Brom oder Chlorbrom. Das meiste bromsaure Kali krystallisirt sogleich, das übrige beim Abdampfen und Erkälten, während das Brom- oder Chlor-Kalium gröfstentheils gelöst bleibt. Balard. Reinigung durch Umkrystallisiren. — Krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in matten Blättchen, Balard; bei sehr langsamem Abkühlen der warmen Lösung in 4- und 6-seitigen Tafeln, und in Würfeln mit abgerundeten Ecken. Löwig. Es schiefst immer in Gestalten des regulären Systems an. Fritzsche.

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
KO	47,2	28,50	28,765
BrO^5	118,4	71,50	71,235
KO,BrO^5	165,6	100,00	100,000

Es zerfällt beim Glühen in Sauerstoffgas und 70,04 Proc. Bromkalium. Balard. Vor dieser Zersetzung zeigen die Krystalle meistens ein eigenthümliches heftiges Verknistern, wohl von seinem Zerfallen in ein Gemenge von überbromsaurem und bromigsaurem Kali herrührend. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 24, 285). ($2(KO,BrO^5) = KO,BrO^7 + KO,BrO^3$). — Blofs die Krystalle, welche man durch freiwilliges Verdunsten aus einer völlig neutralen, oder mit etwas Essigsäure versetzten Lösung erhält, zeigen dieses Verknistern; überschüssiges Kali in der Lösung veranlasst die

Bildung nicht verknisternder Krystalle. Die Krystalle, im Glasrohr erhitzt, verlieren zwischen 100 bis 150° wenig Wasser unter schwachem Verknistern, aber bei ungefähr 350° zerspringen sie dann mit lebhaftem Geräusch zu Pulver. Der, zum Theil aus Wasser bestehende, Gewichtsverlust des bei 107° getrockneten Salzes beträgt nach dem Verknistern blofs 1,35 Procent. Das verknisterte Pulver erscheint unter dem Mikroskop in formlosen vielfach zerklüfteten undurchsichtigen Bruchstücken; es löst sich in Wasser unter Entwicklung feiner Bläschen von Sauerstoffgas, welche sich auch zeigen, wenn man es zuvor durch Befeuchten mit Weingeist von der anhängenden Luft befreit hat, und bis zur beendigten Lösung fortdauern. Das sich entwickelnde Sauerstoffgas beträgt wenig; es wird zum Theil wieder von der Flüssigkeit absorbirt, so dass man unter dem Mikroskop, wenn die Gasentwicklung schwächer wird, einige Blasen wieder verschwinden sieht. In heifsem Wasser ist die Gasentwicklung reichlicher. Bei der Annahme, dass das bromsaure Kali bei diesem Verknistern in ein Gemeng von überbromsaurem und bromigsaurem Kali zerfällt, ist weiter zu vermuthen, dass das überbromsaure Kali durch das Wasser in bromsaures Kali und Sauerstoffgas zersetzt wird, und dass das sich zugleich lösende bromigsaure Kali wieder einen Theil des Sauerstoffgases verschluckt, und zu bromsaurem Kali wird; das übrige bromigsaure Kali nimmt dann den hierzu fehlenden Sauerstoff noch aus der Luft auf. Die durch rasches Abkühlen der heifsen Lösung oder die durch Verdunsten einer mit Kali übersetzten Lösung erhaltenen Krystalle verknistern nur wenig und erst bei einer höheren Temperatur, nahe beim Schmelzpunct des Salzes zu einem Pulver, welches beim Lösen in Wasser nur wenig Gas entwickelt. Fritzsche. — Das Salz, allmälig erhitzt, fängt mit eintretender Sauerstoffgasentwicklung an einer Stelle an, ein dunkles Glühen zu zeigen, welches sich unter rascher Gasentwicklung durch die ganze Masse fortpflanzt, worauf halbgeschmolzenes Bromkalium bleibt. Rammelsberg. — Das Salz verpufft auf glühenden Kohlen, und, mit Schwefel gemengt, heftig durch den Stofs, Balard, so wie durch den elektrischen Funken, Löwig. — Es zerfällt mit Vitriolöl unter heftigem Knistern [was auf die anfängliche Gegenwart eines dem Chloroxyd ähnlichen Gases hindeuten möchte] in Bromdampf, Sauerstoffgas und schwefelsaures Kali: sein Gemenge mit Schwefel, Harz u. s. w. entzündet sich mit Vitriolöl. Löwig. — Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure zerfällt es in Bromdampf, Sauerstoffgas und salpetersaures Kali. Penny (*J. pr. Chem.* 23, 298). — Aus der mit Schwefelsäure versetzten heifsen wässrigen Lösung des Salzes schiefst zuerst unverändertes einfach-bromsaures Kali an (kein zweifach), dann zweifach-schwefelsaures Kali. Rammelsberg. — Die kalte wässrige Lösung liefert mit Hydrothion: Schwefelmilch, Schwefelsäure und Hydrobrom. H. Rose. — Durch die Lösung geleitetes Chlor bewirkt geringe Zersetzung, indem es unter gelber Färbung ein wenig Brom abscheidet. Rammelsberg. — Das Salz löst sich bei 15° in 15,2 Th. Wasser, Rammelsberg, reichlicher in heifsem Wasser, sehr wenig in Weingeist, Balard. vgl. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 80; 55, 88).

Kalium und Chlor.

A. *Chlor-Kalium.* — *Digestivsalz, wieder hergestelltes, regenerirtes Kochsalz, Sal digestivum Sylvii, Sal febrifugum Sylvii.* — Kalium entzündet sich im Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur, und verbrennt mit rother Flamme und mit lebhafterer Feuerentwicklung, als im Sauerstoffgas, zu Chlorkalium. H. Davy. — Chlorgas, über glühendes Kali oder Iodkalium geleitet, bildet Chlorkalium unter Ausscheidung des Sauerstoffs oder des Iods. — Salzsaures Gas bildet mit Kalium bei gelindem Erwärmen mit lebhaft rothem Lichte Chlorkalium, unter Abscheidung eines halben Maafses Wasserstoffgas. — Kalihydrat zeigt, mit concentrirter Salzsäure betröpfelt, im Dunkeln ein schwaches Leuchten. Heinrich. — Kalium entzieht dem Chlormagnium und vielen andern Erd- und schweren Metallen das Chlor. — Man erhält das Chlorkalium gelegenheitlich bei Bereitung des chlorsauren Kali's, der Seife, des Glases, des wässrigen kohlensauren Ammoniaks, des kohlensauren Natrons und der Weinsäure, und bei der Reinigung des Salpeters.

Weifs, in, oft säulenförmig verlängerten, Würfeln, selten, z. B. aus der Pottaschenauflösung, in *Oktaedern* krystallisirend. Spec. Gew. 1,836 Kirwan, 1,9153 Karsten, 1,945 Kopp. Luftbeständig. Verknistert in der Hitze; schmilzt in dunkler Glühhitze; verflüchtigt sich bei höherer unzersetzt. Es verdampft etwas leichter, als Chlornatrium; im bedeckten Tiegel lässt es sich ohne Verlust im Fluss erhalten, im offenen verdampft es allmälig in der sich erneuernden Luft. H. Rose (*Pogg.* 31, 132). vgl. (I, 235). Schmeckt wie Kochsalz.

		Berechnung.		Ure.
	K	39,2	52,6	53
	Cl	35,4	47,4	47
	KCl	74,6	100,0	100

	Berzelius.	Kirwan.	H. Davy.	Wenzel.	Curaudau.	Dalton.	V. Rose.	Berthollet.
KO	63,257	64	64,4	64,74	65,17	65,6	66,03	66,66
MuO^2	36,743	36	35,6	35,26	34,83	34,4	33,97	33,34
KO, MuO^2	100,000	100	100,0	100,00	100,00	100	100,00	100,00

MuO^2 bedeutet: hypothetisch trockne Salzsäure, deren Atomgewicht = 27,4. (I, 770.)

Schwefel, mit schmelzendem Chlorkalium zusammengebracht, erzeugt etwas Schwefelkalium. A. Vogel (*Schw.* 21, 71). Wasserhaltige Schwefel-, Wein- und Salpeter-Säure bilden ein Kalisalz unter Abscheidung von Salzsäure. — Das Chlorkalium löst sich in Wasser unter viel stärkerer Kälteerzeugung als das Kochsalz, unter geringerer als der Salmiak. 1 Th. löst sich bei 17,5° in 3,008 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,1635 spec. Gew. Karsten; es löst sich bei 11,8° in 2,89, bei 13,8° in 2,87 und bei 15,6° in 2,85 Th. Wasser. Kopp. 100 Wasser von 0°

lösen 29,23 Chlorkalium auf, und für jeden Grad über 0 noch 0,2738 weiter. Gay-Lussac. Aus der Lösung, in der man *salzsaures Kali* annehmen kann, krystallisirt beim Abdampfen wieder Chlorkalium. Löst sich wenig in Weingeist.

B. *Unterchlorigsaures Kali.* — a. *Reines.* — Die wässrige unterchlorige Säure verbindet sich mit Kalilauge unter Wärmeentwicklung. Man fügt zu Kalilauge unter guter Abkühlung allmälig die wässrige Säure, so dass das Kali noch ein wenig vorwaltet. — Erhitzung oder Ueberschuss der Säure würde ein Zerfallen der Verbindung in Chlorkalium und chlorsaures Kali bewirken. Balard. — Bis jetzt nur in wässriger Gestalt bekannt, zeigt die (I, 726 bis 729) beschriebenen Verhältnisse.

b. *Chlor-Kali.* Eine wässrige Lösung von 1 At. unterchlorigsaurem Kali und 1 At. Chlorkalium. *Eau de Javelle.* — 1. Man leitet Chlor durch wässriges ätzendes oder kohlensaures Kali unter beständiger Abkühlung und nicht ganz bis zur Sättigung sämmtlichen Kali's. Das kohlensaure Kali verwandelt sich anfangs durch Verlust von Kali in zweifach-saures, welches aus gesättigtern Lösungen anschiefst, aber durch mehr Chlor unter Kohlensäureentwicklung ebenfalls in Chlorkali verwandelt wird. Erhitzt sich die Flüssigkeit, oder kommt auf 1 At. Kali mehr als 1 At. Chlor, so zersetzt sich das unterchlorigsaure Kali, und die bleichende Wirkung geht, wenigstens zum Theil, verloren. — 2. Man fällt wässrigen Chlorkalk durch kohlensaures Kali und decanthirt. — Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, organische Farben und Gerüche kräftig zerstörend, Papier unter Erhitzung zerfressend, beim Kochen Sauerstoffgas entwickelnd, Ammoniak unter Stickgasentwicklung zersetzend, Metalle oxydirend u. s. w. vgl. (I, 725 bis 729). — Leitet man Chlorgas, aus 10 Th. Kochsalz, 8 Braunstein, 14 Vitriolöl und 10 Wasser entwickelt, zu 24 Th. gepulvertem trocknen kohlensauren Kali, mit 1 Th. Wasser befeuchtet, so erhält man die bleichende Verbindung im festen Zustande, mit zweifach-kohlensaurem Kali gemengt. Ph. Mayer u. Schindler (*Repert.* 31, 1).

C. *Unterchlorsaures Kali.* — Man sättigt Kalilauge nicht vollständig mit Chloroxydgas und verdunstet die Flüssigkeit im Vacuum. — Feine Blättchen, dem chlorsauren Kali ähnlich, aber mit einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser unter heftigem Brausen Chloroxyd entwickelnd. Absorbirt kohlensaures Gas und wird dadurch zersetzt. Zerfliefst nur in feuchter Luft. Martens. vgl. (I, 732). — Nach Millon gibt Chloroxyd mit Kali ein Gemenge von chlorsaurem Kali (KO,ClO^5) und von *chlorigsaurem Kali* (KO,ClO^3).

D. *Chlorsaures Kali.* — *Hyperoxygenirt salzsaures Kali.* — 1. Man sättigt die Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 3 Th. Wasser vollständig mit Chlorgas, welches mittelst einer Schenkelröhre eingeleitet wird, stellt sie dann einige Tage hin oder erwärmt sie einige Zeit nicht ganz bis zum Sied-

punct, um alles unterchlorigsaure Kali zu zersetzen. Beim Erkalten, am besten in der Frostkälte, krystallisirt das meiste chlorsaure Kali heraus. (*Schema* 33 u. 34: $6KO + 6Cl = 5KCl + KO,ClO^5$; oder: $6KO + 6Cl + 5HO = 5(KO,HCl) + KO,ClO^5$). Beim Erhitzen der Flüssigkeit entwickelt sich ein wenig Sauerstoffgas, jedoch höchstens 2 bis 3 Procent. GAY-LUSSAC. Es ist längeres Kochen nöthig, wodurch man an chlorsaurem Kali verliert. GRAHAM. 1 Th. Kalihydrat sei in 2, 4 oder 16 Th. Wasser gelöst, so erhält man beim Sättigen mit Chlor und Abdampfen unter Sauerstoffgasentwicklung 1 At. chlorsaures Kali auf ungefähr 18 At. Chlorkalium. MORIN (*Ann. Chim. Phys.* 37, 154). Die Flüssigkeit färbt sich oft durch mit dem Chlor übergerissenes Mangan, welches übermangansaures Kali bildet, röthlich. Die Mutterlauge, abgedampft und erkältet, liefert noch etwas chlorsaures Kali, immer mehr mit Chlorkalium verunreinigt, und davon durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser und Erkälten zu befreien, sofern das chlorsaure Kali in heifsem Wasser viel löslicher, das Chlorkalium nicht viel löslicher ist, als in kaltem. MACKENZIE's Behauptung, dass mehr chlorsaures Kali erhalten werde, wenn man mit Sauerstoffgas oder Luft gemengtes Chlorgas in die Kalilösung leite, sofern zugleich Sauerstoff verschluckt werde, scheint ungegründet (I, 726). — 2. Man sättigt eine Lösung von 1 Th. einfach-kohlensaurem Kali in 2 bis 3 Th. Wasser mit Chlorgas, und verfährt, wie bei 1. Die erste Hälfte des Chlors wird mit Leichtigkeit verschluckt unter gleichzeitiger Bildung von zweifach-kohlensaurem Kali, welches zum Theil anschiefst und die Zuleitungsröhre verstopfen kann. Hierauf erfolgt die Absorption schwierig, und mit dem sich von jetzt an entwickelnden kohlensauren Gase verflüchtigt sich Chlor und unterchlorige Säure. Daher ist Aetzkali vorzuziehen. GUTHRIE (*Sill. am. J.* 21, 94) brauchte, um 1 Th. chlorsaures Kali zu erhalten, 10 Th. Vitriolöl (nebst Kochsalz und Braunstein) bei Weise 1) und 17 Th. bei Weise 2). — Die im kohlensauren Kali häufig enthaltene Kieselerde wird durch das Chlor gefällt und mengt sich den Krystallen des chlorsauren Kali's bei. Auch hier röthet sich oft die Flüssigkeit durch übermangansaures Kali. — 3. Man leitet Chlorgas bis zur Sättigung zu einem innigen Gemenge von 1 At. (69,2 Th.) kohlensaurem Kali und 1 At. trocknem Kalkhydrat (28 Th. gebrannten Kalk haltend). Die Absorption erfolgt rasch unter einer über 100° steigenden Erhitzung, und Verdampfung des Wassers. Man erhitzt die gesättigte Masse, um alles etwa vorhandene unterchlorigsaure Kali zu zersetzen, zieht sie mit Wasser aus, filtrirt und lässt krystallisiren. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 518; auch *Ann. Pharm.* 41, 306). Aller Kalk bleibt als kohlensaurer auf dem Filter. Das neutrale, nicht bleichende Filtrat hält blofs Chlorkalium und chlorsaures Kali. GRAHAM. — 4. Man sättigt ein Gemenge von 1 At. (74,6 Th.) Chlorkalium und 6 At. (168 Th.) gebranntem Kalk, mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, mit Chlor, und scheidet aus der Masse, welche blofs chlorsaures Kali und Chlorcalcium hält, ersteres durch Krystallisiren. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 307). $KCl + 6CaO + 6Cl = KO,ClO^5 + 6CaCl$. — 5. Man dampft 10 Th. käuflichen Chlorkalk, mit Wasser zu einem Brei gemacht, zur Trockne ab, wodurch er in ein nicht mehr bleichendes Gemisch von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium verwandelt wird, löst in Wasser, filtrirt, versetzt die durch Abdampfen concentrirte Lö-

sung mit 1 Th. Chlorkalium und erkältet. Das anschiefsende, ungefähr 0,83 Th. betragende, chlorsaure Kali wird durch Umkrystallisiren vom Chlorcalcium gereinigt. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 225). Es werden hierbei $^5/_6$ des Kali's erspart; aber durch die starke Sauerstoffgasentwicklung beim Abdampfen des Chlorkalks geht viel chlorsaures Salz (nach MARTENS $^2/_3$) verloren. — VÉE (*J. Pharm.* 19, 270) mischt den wässrigen Chlorkalk, ohne ihn zuvor zu erhitzen, mit Chlorkalium, kocht rasch ein, wobei sich allerdings auch oft viel Sauerstoffgas entwickelt, und lässt krystallisiren. [Sättigung der Flüssigkeit mit Chlor vor dem Kochen möchte dienlich sein.] — 6. Man fällt wässrigen Chlorkalk durch kohlensaures (oder schwefelsaures) Kali, sättigt das Filtrat mit Chlorgas, dampft ab und erkältet. GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* 14, 951).

Die Krystalle werden durch Auflösen in heifsem Wasser und Filtriren von Kieselerde und Manganoxyd, und durch Umkrystallisiren, welches so lange fortgesetzt wird, bis sie nicht mehr Silberlösung trüben, vom Chlorkalium und Chlorcalcium befreit.

Wasserhelle glasglänzende Krystalle, weicher, als Steinsalz. Xsystem 2 u. 1gliedrig. (*Fig.* 110); leicht spaltbar nach u und u'. i : u oder u' = 105° 30'; u : u' = 104°; i : f = 106° 45'; i : *a* = 129° 45'. BROOKE (*Ann. Phil.* 21, 451). Spaltbar nach u, u' und i; i : u oder u' = 106°; u : u' = 104° (ungefähr); Zwillingskrystalle mit einwärtsgehenden Winkeln durch Vereinigung zweier Krystalle mit ihren i-Flächen; von doppelter Strahlenbrechung. HAIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 1, 103). Die Säulen sind bei raschem Krystallisiren sehr kurz, tafelförmig, bei langsamen lang. Das Salz gibt, im Dunkeln gerieben, Funken. Schmilzt bei gelinder Wärme ohne Zersetzung. Luftbeständig. Schmeckt kühlend, herb und salpeterähnlich.

	Krystallisirt.		BERZELIUS.	CHENEVIX.
KO	47,2	38,5	38,4917	39,2
ClO^5	75,4	61,5	61,5083	58,3
Wasser				2,5
KO,ClO^5	122,6	100,0	100,0000	100,0

Entwickelt über 356°, aber noch unter der Glühhitze, unter lebhaftem Aufschaumen Sauerstoffgas, und zerfällt bei gesteigerter Hitze völlig in Sauerstoffgas, nach STADION 38,5, nach BERZELIUS 39,15, nach PELOUZE 39,16, nach MARIGNAC (*Ann. Pharm.* 44, 13) 39,161 Proc. betragend, und in Chlorkalium. Dem Sauerstoffgas ist eine Spur Chlorgas und dem Chlorkalium eine Spur Kali beigemengt. MARIGNAC. Wird aber die Hitze, bei der das Sauerstoffgas sich zu entwickeln beginnt, nicht weiter verstärkt, so hört die Masse nach einiger Zeit zu kochen auf, wird teigig und ist ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium zu gleichen Atomen. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 323; auch *Pogg.* 22, 301). $2KO,ClO^5 = KO,ClO^7 + KCl + 4O$; vielleicht zerfallen 2 At. chlorsaures Kali durch die erste Einwirkung der Hitze in 1 At. überchlorsaures Kali und 1 At. chlorigsaures Kali = KO,ClO^3, und dieses wird unter Entwicklung von 4 At. O zu KCl. Aus 100 Th. chlorsaurem Kali lassen sich auf diese Weise 45 Th. überchlorsaures Kali gewinnen. SERULLAS. — Soll das im Rückstande bleibende überchlorsaure Kali völlig in Sauerstoffgas und Chlorkalium

zersetzt werden, so ist entweder stärkere Hitze nöthig, oder das Hinzufügen von gepulvertem Braunstein; dieser bewirkt, ohne selbst Sauerstoff zu verlieren, schon bei schwacher Hitze lebhafte Sauerstoffgasentwicklung aus der Salzmasse, und zwar unter einer Wärmeentwicklung, welche dieselbe zum schwachen Glühen bringt. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 1, 236). Kupferoxyd wirkt wie Braunstein; Kieselerde ist ohne Wirkung. MITSCHERLICH (*Pogg.* 55, 220). — Das chlorsaure Kali verpufft mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Phosphoroxyd, Schwefel, verschiedenen Metallen und Schwefelmetallen, besonders lebhaft, oft schon durch den Schlag, und veranlasst bei gröfseren Massen gefährliche Explosionen. Im Vacuum entzündet sich das Gemeng des Salzes mit Arsen oder Schwefelantimon nicht durch den glühenden Eisendrath; die Entzündung erfolgt beim Hinzulassen von Stickgas bei ersterem Gemeng, wenn das Barometer nur um 2 Zoll gefallen ist, bei letzterem erst nach reichlicherm Zutritt von Stickgas; aber alle brennbare Gemenge der Art entzünden sich bei geringerm Luftdruck in Stickgas als in Luft. HEARDER (*J. pr. Chem.* 26, 253). — Schmelzendes chlorsaures Kali verwandelt Bleioxyd in Hyperoxyd und ein Gemenge von Kalihydrat und Braunstein in mangansaures Kali. — Das Salz wird durch Vitriolöl unter heftigem Knistern, und oft mit Blitzen in Chloroxyd, zweifach-schwefelsaures Kali und in überchlorsaures Kali zersetzt; dem Salze beigemengte brennbare Körper, wie Schwefel, Schwefelmetall, Arsen, *Harz*, *Campher*, Gummi, Zucker, werden durch das sich entwickelnde Chloroxyd entzündet. Ein Gemenge des Salzes mit Schwefel, Schwefelantimon oder Arsen entzündet sich im Vacuum nicht beim Hinzufügen von Vitriolöl, sondern zeigt nur Aufbrausen, und im Dunkeln Lichtfunken HEARDER. — Das Salz, mit Iod destillirt, lässt Chloriod übergehen, während Chlorkalium, chlorsaures Kali und iodsaures Kali zurückbleiben. WÖHLER. — Die kochende Lösung des Salzes nimmt das erste Atom Iod ohne Färbung auf, das weiter zugefügte Iod mit erst gelber, dann brauner Farbe; hierbei wird das chlorsaure Kali in iodsaures Kali und in Chloriod von verschiedenem Iodgehalt zersetzt. $KO,ClO^5 + 1J + xJ = KO,JO^5 + J^xCl$. Bei wenig Iod scheint Fünffach-Chloriod zu entstehen, denn die Flüssigkeit entwickelt beim Kochen Chlor, und hält jetzt Dreifach-Chloriod, mit kohlensaurem Kali einen Niederschlag von Iod liefernd. Beim Abdampfen der Flüssigkeit entweicht das Chloriod, während reines iodsaures Kali zurückbleibt. MILLON (*J. Pharm.* 27, 102; auch *J. pr. Chem.* 23, 253). — Die wässrige Lösung des chlorsauren Kali's, mit Iodsäure abgedampft, liefert, je nach der Menge derselben, Krystalle von einfach- oder doppelt-iodsaurem Kali, während die Mutterlauge chlorsaures Kali nebst freier Chlorsäure hält. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 281). — Ueberschüssige concentrirte Salpetersäure, mit dem Salze bis zum Kochen erhitzt, entwickelt unter Bildung von salpetersaurem und überchlorsaurem Kali Chlorgas und Sauerstoffgas, kein Chloroxyd. ($4(KO,ClO^5) + 3NO^5 = 3(KO,NO^5) + KO,ClO^7 + 3Cl + 13O$). PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203; auch *J. pr. Chem.* 23, 296), MILLON. Zur Zersetzung von 3 Th. chlorsaurem Kali sind 100 Th. Salpetersäure von

1,327 spec. Gew. nöthig. Hinzugefügter Platinschwamm (der dabei nicht angegriffen wird) beschleunigt sehr die Zersetzung, vielleicht, weil er eine raschere Verdampfung des Wassers bewirkt und dadurch die Säure concentrirt. Verdünnte Salpetersäure zersetzt das chlorsaure Kali selbst beim Kochen nicht, concentrirte, wenn sie frei von Untersalpetersäure ist, nicht in der Kälte, aber bei einigem Gehalt an dieser färbt sie sich mit dem Salze durch Aufnahme von Chloroxyd gelb, und könnte bei der Destillation Verpuffung veranlassen. Mit Untersalpetersäure beladene, rauchende, Salpetersäure erzeugt ebenfalls, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, Chloroxyd, Salpeter und überchlorsaures Kali. Eine Auflösung des chlorsauren Kali's in Salpetersäure wirkt auf mehrere Stoffe, wie Schwefel und Selen, rasch und ohne Aufschäumen oxydirend. MILLON (*J. Pharm.* 29, 184). — Hydrothion zersetzt nicht die wässrige Lösung des chlorsauren Kali's. — Das chlorsaure Kali löst sich in Wasser unter ziemlich starker Erkältung. 1 Th. löst sich bei 0° in 30, bei 15° in 16,7, bei 35° in 8,33, bei 49° in 5,26, bei 104° in 1,67 Th. Wasser. GAY-LUSSAC; und bei 16° in 120 Th. Weingeist von 83 Procent. WITTSTEIN.

Mischung für die *Schwefelhölzer*, die durch Vitriolöl entzündet werden: 60 Th. chlorsaures Kali, 14 Schwefel, 14 Benzoeharz, wenig Traganthschleim und Zinnober; oder: 30 Th. chlorsaures Kali, 10 Schwefel, 8 Zucker, 5 arabisch Gummi und wenig Zinnober; der Schwefel lässt sich blofs in feuchtem Zustande ohne Gefahr zumengen (eine todbringende Explosion dieses Gemenges s. in *Repert.* 3, 119). — Mischung für *Zündpulver* oder *Percussionspulver*, auf die Zündpfanne: 54 Th. chlorsaures Kali, 21 Salpeter, 18 Schwefel, 7 Hexenmehl; oder: 100 Th. chlorsaures Kali, 55 Salpeter, 33 Schwefel, 17 gesiebtes Faulbaumholz und 17 Hexenmehl; oder: 20 Th. Jagdpulver, durch Wasser vom Salpeter befreit, dann mit 11 chlorsaurem Kali und Wasser zu dünnem Brei gemengt. — Aus diesem Salze mit Kohle und Schwefel bereitetes Schiefspulver wirkt zu heftig und entzündet sich zu leicht. vgl. AUBERT, PELISSIER u. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 42, 6).

E. *Ueberchlorsaures Kali.* — Entsteht aus chlorsaurem Kali im elektrischen Strom; bei der theilweisen Zersetzung desselben durch Hitze und bei der Zersetzung durch Schwefel- oder Salpeter-Säure. — 1. Man bringt wässriges chlorsaures Kali in den Kreis der Volta'schen Säule; am +Pol schiefst überchlorsaures Kali an. STADION. — 2. Man erhitzt chlorsaures Kali gelinde im Porcellantiegel, bis die geschmolzene Masse bei derselben Temperatur kein Sauerstoffgas mehr entwickeln will und dicklich wird, und bis eine, mit dem Platindrath herausgenommene Probe nach dem Pulvern concentrirte Salzsäure blofs noch schwach gelb färbt, ein Beweis, dafs fast alles chlorsaure Kali zerstört ist. Die erkaltete Masse, in heifsem Wasser gelöst, lässt beim Erkalten das meiste überchlorsaure Kali anschiefsen, durch Umkrystallisiren zu reinigen, während das Chlorkalium und unzersetzt gebliebene chlorsaure Kali gelöst bleibt. Wollte man erhitzen, bis die gepulverte Probe conc. Salzsäure gar nicht mehr gelb färbt, also ganz frei von chlorsaurem Kali ist, so kann auch überchlorsaures Kali zerstört werden. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 325; auch *Pogg.* 22, 301). — 3. Man fügt zu 2 Th. Vitriolöl

in einer Schale nach und nach 1 Th. gepulvertes chlorsaures Kali, erwärmt den gelben Brei noch 24 Stunden gelinde im Wasserbade, bis er entfärbt ist und den Geruch nach Chloroxyd verloren hat, verdünnt ihn nach dem Erkalten mit kaltem Wasser, sammelt das, $^{9}/_{32}$ des angewandten chlorsauren Kali's betragende, überchlorsaure Kali auf dem Filter, und reinigt es von zweifach-schwefelsaurem Kali durch Umkrystallisiren. STADION. — MITSCHERLICH (*Pogg.* 25, 298) trägt in 1 Th. erwärmtes Vitriolöl allmälig 1 Th. chlorsaures Kali. PENNY empfiehlt Erhitzen des chlorsauren Kali's mit concentrirter Salpetersäure (II, 60), wobei jedoch 4 At. chlorsaures Kali blofs 1 At. überchlorsaures liefern.

Wasserhelle gerade rhombische Säulen; Xsystem 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 53 u. 54, letztere noch mit P-Fläche. u : u' = 103° 55¼'; i : i' (bei *Fig.* 54) = 101° 19⅓'. Die Säule bald nach den u-bald nach den i-Flächen verlängert. Die Krystalle halten blofs etwas Verknisterungswasser. MITSCHERLICH. Vollkommen neutral; schmeckt schwach, dem Chlorkalium ähnlich. STADION (*Gilb.* 52, 213).

	Berechnung.		STADION.
KO	47,2	34,05	34,31
ClO^7	91,4	65,95	65,69
KO,ClO^7	138,6	100,00	100,00

Zersetzt sich über 400° in Sauerstoffgas und Chlorkalium. Das Sauerstoffgas beträgt nach MITSCHERLICH 45,83, nach STADION 45,92, nach MARIGNAC 46,187, nach SERULLAS 46,21 Procent. — Verpufft schwach auf glühenden Kohlen. Lässt, mit Vitriolöl bis zu 137° erhitzt, die Ueberchlorsäure fahren. — Löst sich in 65 Th. Wasser von 15°, in weniger heifsem, durchaus nicht in Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 297; auch *Pogg.* 22, 292). Die Ueberchlorsäure fällt nicht nur aus den Lösungen der löslicheren Kalisalze, sondern auch aus denen des Kalialauns und Weinsteins überchlorsaures Kali. SERULLAS. [Hiernach möchte das überchlorsaure Kali noch mehr als 65 Th. kalten Wassers zur Auflösung bedürfen.]

F. *Schwefelsaures Chlorkalium.* — Gepulvertes Chlorkalium in einem mit Eis umgebenen Gefäfse absorbirt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure ohne alle Gasentwicklung, und bildet eine durchscheinende harte Masse, die bei Wasserzusatz mit Heftigkeit salzsaures Gas entwickelt und die beim Erhitzen für sich unter Schmelzung Chlor- und schwefligsaures Gas zu gleichen Maafsen entwickelt und sich in fast chlorfreies schwefelsaures Kali verwandelt. H. ROSE (*Pogg.* 28, 120).

G. *Chloriod-Chlorkalium.* *Chloroiodite de Potassium.* — Bildet sich 1. beim Mischen von wässrigem Dreifach-Chloriod mit Chlorkalium oder mit Salzsäure und dann mit so viel Kali oder kohlensaurem Kali, dafs die Flüssigkeit noch sauer ist; — 2. beim Versetzen von wässrigem Chlorkalium mit

Iod und Durchleiten von Chlorgas; — 3. beim Sättigen einer gesättigten Lösung von Iodkalium mit Chlorgas ($KJ + 4Cl = KCl, JCl^3$); — 4. bei der Zersetzung des iodsauren Kali's durch concentrirte Salzsäure ($KO, JO^5 + 6HCl = KCl, JCl^3 + 2Cl + 6HO$); — 5. beim Auflösen von Iodkalium und chlorsaurem Kali in heifser Salzsäure ($3KJ + 2(KO, ClO^5) + 12HCl = 3(KCl, JCl^3) + 2KCl + 12HO$; bei zu grofsem Ueberschuss von Salzsäure schiefst die Verbindung beim Erkalten der Lösung nicht an); — 6. beim Auflösen von Iod und chlorsaurem Kali in gelinde erwärmter Salzsäure ($KO, ClO^5 + J + 6HCl = KCl, JCl^3 + 3Cl + 6HO$); — 7. beim Durchleiten von Chlor durch Kalilauge, in welcher so viel Iod vertheilt ist, dass kein freies Chlorkalium entsteht. [Hierbei bildet sich wohl zugleich etwas chlorsaures Kali, oder die Verbindung von Chlorkalium mit zweifach-iodsaurem Kali.] — *Alle diese Gemische geben beim Erkalten Krystalle der Verbindung.* — *1. Man mischt die warme Lösung von Chlorkalium mit wässrigem Dreifach-Chloriod.* — 2. Man löst 1 Th. iodsaures Kali in einem Kolben, damit kein Chloriod verdunste, bei 40 bis 50° in 8 Th. Salzsäure von 22° Bm., und lässt, sobald die Lösung erfolgt ist, die Flüssigkeit langsam erkalten. — 3. Man leitet durch die erwärmte Lösung von 1 Th. Iodkalium in 2 Th. Wasser, der einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind, Chlorgas bis zur Sättigung. Beim Erkalten gesteht die Lösung durch die gebildeten Krystalle. Wenn die Lösung kalt wäre, so würde sich die Röhre, welche das Chlor zuleitet, durch die Krystalle verstopfen; hielte das Iodkalium freies oder kohlensaures Kali, so könnte zugleich die Verbindung von Chlorkalium mit zweifach-iodsaurnm Kali von Serullas, s. u., niederfallen. — Man trocknet die gebildeten Krystalle nach schnellem Abgiefsen der Mutterlauge *sogleich* zwischen Fliefspapier, und hebt sie in gut verschlossenen Flaschen auf. Bei längerem Stehen unter der Mutterlauge verwandeln sie sich in Krystalle von iodsaurem Kali.

Goldgelbe, glänzende, lange Säulen, wie es scheint, schief rhombisch. Riecht unerträglich nach Chloriod, schmeckt ätzend und zerfrisst die Haut fast so stark, wie freies Chloriod.

Berechnung nach Filhol.

			Oder:		
KCl	74,6	24,31	K	39,2	12,78
JCl^3	232,2	75,69	J	126	41,07
			4 Cl	141,6	46,15
KCl, JCl^3	306,8	100,00		306,8	100,00

Die Krystalle sind wasserfrei.

Lässt beim Erhitzen 24,22 Proc. Chlorkalium, während die ersten Antheile des Dreifach-Chloriods unzersetzt, die letzten als Chlor, Einfach-Chloriod und Iod entweichen. Ist das Salz nicht trocken, sondern hält es noch salzsäurehaltige Mutterlauge, so wird durch diese das Chloriod fester zurückgehalten, und entwickelt sich nur in Gestalt von Chlor, Einfach-Chloriod und Iod. — Es löst sich sehr leicht in Wasser, und zerfallt in der Lö-

sung schnell in Chlorkalium und iodsaures Kali. [Es müssen hierbei noch andere Producte entstehen.] An der Luft verliert das Salz unter Gewichtsabnahme schnell seine schöne gelbe Farbe und wird in 24 Stunden undurchsichtig. — Alkalien fällen aus der wässrigen Lösung Iod; salzsaurer Baryt trübt sie bald und fällt dann iodsauren Baryt; salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung, wenn es concentrirt und mit Salpetersäure übersättigt ist, Chlorsilber und Iodsilber, wenn es verdünnt ist, zugleich iodsaures Silberoxyd. Aether entzieht den Krystallen das Chloriod, und damit Farbe und Geruch. Filhol (*J. Pharm.* 25, 433 u. 506).

Kalium und Fluor.

A. *Fluorkalium.* — Flusssäure bildet mit Kalium unter lebhafter Erhitzung und Wasserstoffgasentwicklung Fluorkalium. Kalium zersetzt Fluorboron, Fluorsilicium und andere Fluormetalle. — Man versetzt wässrige Flusssäure in Gefäfsen von Silber oder Platin mit ätzendem oder kohlensaurem Kali, Gay-Lussac u. Thénard (*Recherch.* 2, 18), so dass die Säure noch ein wenig vorwaltet, dampft die Lösung ab und glüht den Rückstand zum Verjagen der überschüssigen Säure. Berzelius. — Krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim Abdampfen unter + 40° in farblosen, oft säulenförmig verlängerten, oft mit quadratisch trichterförmig vertieften Flächen versehenen Würfeln. Schmilzt unter der Glühhitze. Schmeckt scharf salzig und reagirt alkalisch. — Entwickelt mit Vitriolöl schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen Flusssäure. — Ist durch Chlor zersetzbar. — Zerfliefst schnell an der Luft. Berzelius (*Pogg.* 1, 10).

Das Fluorkalium löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Die Lösung macht das Glas matt. Sie hält entweder Fluorkalium, oder flusssaures Kali, oder, neben freiem Kali, flusssaures Fluorkalium (zweifach-flusssaures Kali), wofür ihre alkalische Reaction sprechen würde. vgl. H. Rose (*Pogg.* 55, 537). Dampft man die wässrige Lösung bei gelinder Wärme so weit ab, bis sie auf den Boden der Platinschale Krystalle absetzt, und giefst sie von diesen ab, so gesteht sie beim Erkalten zu einer aus langen Strahlen bestehenden Krystallmasse; dieselbe wird auch aus der concentrirten wässrigen Lösung des Fluorkaliums durch starken Weingeist gefällt. Diese Krystalle halten 39,44 Proc. Wasser. H. Rose (*Pogg.* 55, 554). Sie sind also entweder 4fach-gewässertes Fluorkalium oder 3fach-gewässertes flusssaures Kali.

Das Fluorkalium ist mit Kieselerde zusammenschmelzbar zu einer, während des Schmelzens glasartigen, nach dem Erstarren milchweifsen Masse; es löst sich nicht in Weingeist. Berzelius.

	Berechnung.			Gewässerte Krystalle.	
K	39,2	67,70	KF	57,9	61,66
F	18,7	32,30	4 HO	36	38,34
KF	57,9	100,00	KF,4HO	93,9	100,00

B. *Flusssaures Fluorkalium.* — Man versetzt Flusssäure mit Fluorkalium oder einer unzureichenden Menge von Kali, und dampft in einer Platinschale ab. Bei freiwilligem Verdunsten bilden sich rechtwinklig 4seitige Tafeln mit abgestumpften Seitenkanten; bei tieferem Gefäfse und noch langsamerem Verdampfen Würfel; bei rascherem Abdampfen bildet sich ein fester durchscheinender Körper, der aus breiten, sich durchkreuzenden Blättern besteht. — Schmilzt in der Hitze, und verwandelt sich bei anfangendem Glühen unter Entwicklung von Flusssäure in 74,9 Proc. Fluorkalium. Liefert, mit der 6fachen Menge Bleioxyd geglüht, 11,6 Proc. Wasser. — Leicht in reinem Wasser löslich zu wässrigem flusssauren Fluorkalium oder zweifach-flusssaurem Kali, schwierig in solchem, welches freie Flusssäure enthalt. Berzelius.

	Berechnung.		Berzelius.
KF	57,9	74,61	74,9
HF	19,7	25,39	25,1
KF,HF	77,6	100,00	100,0

C. *Fluorboron-Fluorkalium.* — 1. Beim Zusammenbringen der 4fach-flusssauren Boraxsäure mit irgend einem, in Wasser gelösten, Kalisalze entsteht ein gallertartiger Niederschlag, welcher selbst darin, dass er bei einem gewissen Ueberschuss der Säure in der Flüssigkeit ein schwaches Farbenspiel zeigt, dem sich niederschlagenden Fluor-Siliciumkalium gleicht. — 2. 100,2 Th. (1 At.) zweifach-kohlensaures Kali, mit 61,8 Th. (1 At.) krystallisirter Boraxsäure in überschüssiger wässriger Flusssäure gelöst und abgedampft, liefert bis auf die letzte Spur nichts als Fluorboron-Fluorkalium. Dieses ist also das rechte Verhältniss; wendet man mehr Boraxsäure an, so bleibt diese in der Mutterlauge. — Die nach 1) erhaltene, auf dem Filter gesammelte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Masse, noch feucht gedrückt, knirscht gleich Haarpuder. Nach dem Trocknen stellt sie ein weifses feines Pulver dar; aus der Auflösung in heifsem Wasser krystallisirt sie in kleinen glänzenden Krystallen, frei von Wasser, welche 6seitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen zu sein scheinen. Die Verbindung schmeckt schwach, etwas bitter, nicht sauer, und röthet nicht Lackmus; sie schmilzt kurz vor dem Glühen.

	Berechnung nach Berzelius.		Oder:		
K	39,2	31,41	KF	57,9	46,39
B	10,8	8,65	BF^3	66,9	53,61
4 F	74,8	59,94			
KF,BF^3	124,8	100,00		124,8	100,00

Entwickelt, der Glühhitze nahe, unter Aufkochen, Fluorborongas, welches sich, wenn die Verbindung nicht völlig wasserfrei gewesen war, zu kleinen Tropfen von wässriger Flussboraxsäure verdichtet; jedoch nur bei anhaltender starker Hitze wird die Verbindung völlig in verflüchtigtes Fluorboron und zurückbleibendes Fluorkalium zersetzt. War die Zersetzung unvollständig, so bleibt das unzersetzte Fluorboron-Fluorkalium beim Auflösen des Fluorkaliums in Wasser zurück. Vitriolöl zersetzt die Verbindung langsam und nur in der Wärme; es wird zuerst Fluorborongas, dann concentrirte wässrige flusssaure Boraxsäure und Flusssäure entwickelt, und es bleibt schwefelsaures Kali, 37,417 Proc. Kali entsprechend. Die Verbindung wird durch keine Salzbasis, wie Ammoniak, Kali oder Natron, zersetzt; auch nicht merklich durch Erhitzen mit Salmiak, mit welchem sich jedoch, wenn die Verbindung etwas Fluorsiliciumkalium enthält, flusssaures Kieselerdeammoniak verflüchtigt. — 1 Th. Fluorboron-Fluorkalium löst sich in 70,4 kaltem, in weniger heifsem Wasser. Wässriges Ammoniak, wässriges reines und kohlensaures Kali und Natron lösen die Verbindung nicht reichlicher auf, als Wasser, und lassen sie beim Erkalten unverändert anschiefsen. Enthält sie Fluorsiliciumkalium beigemischt, so wird dieses durch das Ammoniak zersetzt, und die reinere Verbindung schiefst an. Auch in kochendem Weingeist ein wenig löslich, beim Erkalten wieder herauskrystallisirend. Berzelius (*Pogg.* 2, 118).

Kalium und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Kalium.* — Durch Glühen des Amidkaliums bei abgehaltener Luft. — Grünschwarz, unschmelzbar. Gay-Lussac u. Thénard. Nach stärkerem Glühen schwarz, viel weniger als Reifsblei glänzend, undurchsichtig, sehr spröde, von grauem Pulzer, schmilzt nicht in der Rothglühhitze, leitet die Elektricität. H. Davy. — Zerfällt bei heftigem Glühen in Kalium und Stickgas. Entzündet sich gewöhnlich an der Luft und brennt mit dunkelrother Flamme; entwickelt beim Verbrennen in Sauerstoffgas, oder beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Stickgas. Liefert mit Wasser unter heftigem Aufbrausen Kali und Ammoniak nebst einer Spur Wasserstoffgas ($K^3N + 3HO = 3KO + NH^3$). Verbindet sich in der Hitze mit Phosphor oder Schwefel zu sehr entzündlichen Gemischen, welche mit Wasser aufser Ammoniak Phosphorwasserstoffgas oder Hydrothiongas entwickeln. H. Davy.

Berechnung.

3 K	117,6	89,36
N	14	10,64
K^3N	131,6	100,00

B. *Amid-Kalium.* — *Olivenfarbene Substanz des Kaliums.* — Von Gay-Lussac u. Thénard entdeckt. — Kalium, in Ammoniak-

gas gelinde erhitzt, färbt sich unter Schmelzung und lebhaftem Aufbrausen blau, dann grün, dann olivengrün. Man hört jetzt sogleich mit dem Erhitzen auf. Kalium, welches mit Wasser 1 Maafs Wasserstoffgas entwickelt, macht beinahe 2 Maafs Ammoniakgas verschwinden, in höherer Temperatur weniger, als in niedrigerer, und scheidet dabei immer 1 Maafs Wasserstoffgas ab. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Undeutlich krystallisirte, grünlichbraune, nicht metallglänzende Masse, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, nur in den dünnsten Theilen mit brauner Farbe durchscheinend; sinkt in Sassafrasöl schnell nieder; schmilzt etwas über 100°. Leitet nicht die Elektricität. H. DAVY.

	Berechnung.	
K	39,2	71,02
2H	2	3,62
N	14	25,36
KAd	55,2	100,00

Zersetzungen. 1. Das Amid-Kalium entwickelt unter der Glühhitze unter Aufkochen fast blofs Ammoniakgas und bleibt grün; hierauf bei dunkler Glühhitze, neben immer mehr abnehmendem unzersetzten Ammoniakgas, auch zersetztes, d. h. Wasserstoffgas und Stickgas in dem Maafsverhältnisse von 3 : 1, und wird grünschwarz und unschmelzbar (zu Stickstoff-Kalium); sämmtliches entwickelte Gas, als Ammoniakgas berechnet, beträgt nicht ganz ⅔ von dem, welches bei der Bildung des Amid-Kaliums verschwunden war. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. ($3(K,NH^2) = K^3N + 2NH^3$). — 2. Mit leicht schmelzbaren Metallen erhitzt, entwickelt es Stickgas und Ammoniakgas und nur wenig Wasserstoffgas, es bleibt eine Kaliumlegirung, und etwas von der schwarzen Materie (Stickstoff-Kalium). GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 3. In Sauerstoffgas geschmolzen, verbrennt es unter glänzendem Funkenwerfen und unter Abscheidung von Stickgas zu Kalihydrat; auch in der Luft verbrennt es in der Glühhitze lebhaft. GAY-LUSSAC u. THÉNARD, H. DAVY. — 4. Mit Wasser erhitzt es sich, oft bis zur Entzündung, wird zu Kalihydrat, und entwickelt, wofern man überschüssiges Wasser vermeidet, gerade soviel Ammoniakgas, als das Kalium zerstört hatte, und nur in dem Falle Wasserstoffgas, wenn freies Kalium zugegen war. An der Luft zerfällt es ebenfalls in Ammoniak und Kalihydrat. Wässrige Säuren und Weingeist wirken wie Wasser. Steinöl wirkt nicht zersetzend. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 337). H. DAVY (*Phil. Transact.* 1809, 40 u. 450).

C. *Salpetrigsaures Kali.* — 1. Man glüht längere Zeit Salpeter, löst die Masse in Wasser auf, und lässt zuerst das unzersetzt gebliebene salpetersaure Kali herauskrystallisiren, worauf bei weiterem Abdampfen und Erkälten das

salpetrigsaure anschiefst. In der Mutterlauge glaubte DEIMAN (*Scher. J.* 7, 273) Stickoxyd-Kali annehmen zu müssen, weil die durch Abdampfen derselben erhaltene undeutlich krystallische Salzmasse mit Säuren Stickoxydgas entwickelte; doch kann dies auch noch salpetrigsaures Kali gewesen sein; aus demselben Grunde hält HESS (*Pogg.* 12, 257) das salpetrigsaure Kali für Stickoxyd-Kali; vgl. jedoch (I, 795 oben). — 2. Man leitet den Dampf der Untersalpetersäure, durch Erhitzen der rauchenden Salpetersäure entwickelt, oder die durch Erhitzen von Stärkmehl mit Salpetersäure entwickelten Dämpfe in Kalilauge. Hierbei entsteht zugleich salpetersaures Kali. FRITZSCHE (*Pogg.* 49, 134). — 3. Man fällt salpetrigsaures Bleioxyd durch kohlensaures Kali, BERZELIUS, oder zersetzt salpetrigsaures Silberoxyd durch Chlorkalium (I, 794). — Weifses, krystallisches, nicht alkalisch reagirendes, zerfliefsliches Salz.

D. *Salpetersaures Kali.* — *Salpeter, prismatischer Salpeter, Kalisalpeter, Nitrum.* — Findet sich an vielen Orten auf der Oberfläche der Erde, wo organische Stoffe verwest sind, besonders in heifsen Klimaten, wie in Indien, Südamerica, Spanien. — Wegen seiner *Bildung* s. (I, 801); Kalihydrat leuchtet im Dunkeln beim Betröpfeln mit Salpetersäure. HEINRICH.

Darstellung. 1. Die salpeterreiche Erde gewisser Gegenden Ostindiens wird ausgelaugt und die Lauge zum Krystallisiren abgedampft. — 2. Stickstoffhaltige organische Stoffe beider Reiche werden, nachdem sie an einem dunkeln Orte, in Berührung mit weniger Luft, zu verwesen angefangen hatten, mit Substanzen, welche Kali, Kalk oder Bittererde im kohlensauren Zustande enthalten, *gemengt*, zu Mauern, den *Salpeterwänden*, oder zu abgestumpften Pyramiden, den *Salpeterbergen*, aufgehäuft, und mit Mistjauche, Harn u. s. w. angefeuchtet der Luft ausgesetzt. Durch Auslaugen dieser *Salpetererde* nach Monaten und Jahren erhält man die rohe Salpeterlauge, welche aufser salpetersaurem Kali auch salpetersauren Kalk und Bittererde, Chlorkalium, Chlornatrium, organische Materie u. s. w. hält. Aus dieser wird nach hinreichendem Abdampfen der gröfste Theil des Kalkes und der Bittererde durch kohlensaures Kali gefällt (zur Fällung des Kalks dient auch schwefelsaures Kali). Man kocht die decanthirte Flüssigkeit bedeutend ein, wobei der gröfste Theil des Chlorkaliums und Chlornatriums anschiefst, die man mechanisch entfernt. Die eingekochte Flüssigkeit liefert beim Erkalten in den Krystallisirgefäfsen *rohen Salpeter*, der durch nochmaliges Auflösen in heifsem Wasser und Krystallisiren in *geläuterten Salpeter* verwandelt wird. Dieser wird im Kleinen durch nochmalige Krystallisation gereinigt. Auch dieser *gereinigte Salpeter* hält noch Chlormetalle. Um ihn hiervon zu befreien, dient entweder wiederholtes Krystallisiren nach der (I, 15) beschriebenen Weise; — oder nach GROTE (*N. Br. Arch.* 15, 192) Abdampfen des mit $\frac{1}{16}$ Salpetersäure und wenig Wasser angefeuchteten gepulverten Salpeters in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren bis zur *völligen*

Trockne, und Wiederholung der Arbeit mit weniger Säure, wenn sich noch Chlorgehalt zeigen sollte; — oder Fällung durch salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, Filtriren und Fällen des überschüssig angewandten Metallsalzes durch Hydrothion.

Der Salpeter ist dimorph; a. gewöhnlich ist sein Xsystem 2 u. 2gliedrig (*Fig.* 54, 55, 56 u. a. Gestalten). u : u nach hinten = 119°; u : u' = 61°; u oder u' : t = 120½°. Spec. Gew. 1,933 WATTSON, 2,058 KOPP, 2,1006 KARSTEN. Grofse Krystalle springen beim Erwärmen in der Hand. — b. Selten krystallisirt der Salpeter in den stumpfen Rhomboedern (*Fig.* 141) des salpetersauren Natrons (I, 96). — Beide Arten von Krystallen sind wasserfrei — Der Salpeter schmilzt unter der Rothgluhhitze, ohne etwas zu verlieren, und gesteht bei dem Erkalten unter *Zusammenziehung* zu einer weifsen, undurchsichtigen, faserigen Masse, *Nitrum tabulatum, mineralischer Krystall.* — In dünner Schicht auf Glas geschmolzen, gesteht er beim Erkalten in durchsichtigen Massen, aus wenigen Krystallindividuen bestehend, welche, unter dem Mikroskop beobachtet, beim Berühren mit einer Nadel (oder auch nach einigen Minuten von selbst) eine vom Berührungspuncte aus sich durch das Gemenge fortpflanzende Veränderung erleiden. TALBOT (*Phil. Mag. J.* 12, 145). [Wohl Uebergang aus dem rhomboedrischen in das 2 u. 2gliedrige System.] — Luftbeständig. Schmeckt scharf, bitterlich, kühlend.

	Berechnung.		THOMSON.	WOLLASTON.	LONGCHAMP.	WENZEL.
KO	47,2	46,64	45,66	46,668	46,703	48
NO^5	54	53,36	54,34	53,332	53,297	52
KO, NO^5	101,2	100,00	100,00	100,000	100,000	100

	BÉRARD.	CURAUDAU.	BERTHOLL.	DALTON.	THÉNARD.	RICHTER.	LAUGIER
KO	48,64	49,76	50,1	52,5	53	53,4	62
NO^5	51,36	50,24	49,9	47,5	47	46,6	38
	100,00	100,00	100,0	100,0	100	100,0	100

Er entwickelt in der Glühhitze Sauerstoffgas; anfangs ziemlich rein, später mit immer mehr Stickgas verunreinigt, wobei er sich erst in salpetrigsaures, dann in reines Kali und Kaliumhyperoxyd verwandelt. Irdene und gläserne Gefäfse werden hierbei zerfressen, weil das Kali die Kieselerde löst; die meisten metallischen durch Oxydation und Bildung von Metalloxyd-Kali; Silber und Gold widerstehen besser, als Platin. — Verpufft in der Hitze mit Kohle und andern brennbaren Körpern, wie mit Schwefel, Phosphor (mit diesem nach BRUGNATELLI schon durch den *Schlag* mit einem warmen Hammer), Eisen, Zink; — oxydirt selbst Silber, Gold und Platin. vgl. (I, 812, unten).

Auf diesen Zersetzungen beruhen folgende Anwendungen des Salpeters:

1. Zur Bereitung von Sauerstoffgas.

2. *Schiefspulver* (6 Th. Salpeter, 1 Schwefel und 1 Kohle, oder, genauer, 101,2 Th. [1 At.] Salpeter, 16 Th. [1 At.] Schwefel und 18 Th. [3 At.] Kohle), welches sich bei höherer Temperatur, unter lebhafter Feuerentwicklung und Explosion, in Stickgas und kohlensaures Gas, welche durch die Glühhitze eine bedeutende Elasticität erlangen, und in Einfach-Schwefelkalium zersetzt, welches ebenfalls Dampfgestalt annimmt ($KO, NO^5 + S + 3C = KS + N + 3CO^2$); überschüssige Kohle

bleibt dem Schwefelkalium beigemengt; dieses kann bei Luftzutritt zum Theil zu schwefelsaurem Kali verbrennen.

3. *Schmelzpulver* oder BAUMÉ's *Schnellflufs* (3 Th. Salpeter, 1 Schwefel, 1 Sägespäne), welches beim Entzünden in einer damit gefüllten Wallnussschale unter solcher Feuerentwicklung verbrennt, dass eine kleine darin befindliche Silber- oder Kupfer-Münze augenblicklich geschmolzen wird.

4. *Knallpulver* (3 Th. Salpeter, 2 Pottasche, 1 Schwefel). Sehr trocken, fein gemengt und langsam erhitzt. Explodirt mit furchtbarem Knalle und unter Zerschmetterung starker Gefäfse. Die Verpuffung erfolgt nach M. MEYER (*J. pr. Chem.* 2, 110) bei 164°, sobald aller Schwefel geschmolzen ist, ohne dass eine Entwicklung von kohlensaurem Gas vorausginge; die Wirkung beruht nach ihm auf der plötzlichen Entwicklung von Stickgas und kohlensaurem Gas, während sich schwefelsaures Kali bildet, und es sind 3 At. (303,6 Th.) Salpeter, 2 At. 98,4 Th.) kohlensaures Kali und 5 At. (80 Th.) Schwefel nöthig. $3(KO, NO^5) + 2(KO, CO^2) + 5S = 5(KO, SO^3) + 3N + 2CO^2$.

5. *Streichhölzer*. 9 Th. Phosphor, 14 Th. Salpeter, 16 Th. feingepulverter Braunstein oder Mennige, 16 Th. arabisch Gummi; das genauere Verfahren s. bei BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 37, 113). Andere Gemenge dieser Art halten auch Schwefel, chlorsaures Kali, salpetersaures Bleioxyd, Bleihyperoxyd u. s. w.

Der Salpeter löst sich in Wasser unter starker Kälteerzeugung. 1 Th. löst sich bei 0° in 13,32, bei 18° in 3,45, bei 45° in 1,34 und bei 97° in 0,424 Th. Wasser, GAY-LUSSAC; er löst sich bei 18° in 3,4 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,1601 spec. Gew., KARSTEN; er löst sich bei 18° in 3,62 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,151 spec. Gew., LONGCHAMP; er löst sich in 4 Th. Wasser von 16°, in ¼ Th. kochendem und in 100 Th. Weingeist. RIFFAULT. Gegenwart von salpetersaurem Kalk oder von Kochsalz in Wasser macht den Salpeter in gröfserer Menge darin löslich. LEMERY, VAUQUELIN, LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 9, 5).

Gepulverter Salpeter absorbirt in der Kälte die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure reichlich und verwandelt sich in eine zuerst schmierige, dann erhärtende Masse. Diese entwickelt beim Erhitzen, so wie auch bei längerem Aufbewahren salpetrige Dämpfe. H. ROSE (*Pogg.* 38, 122).

E. *Boron-Stickstoff-Kalium?* — Durch 1stündiges Weifsglühen von 7 Th. (2 At.) verglaster Boraxsäure mit 20 Th. (3 At.) trocknem Cyankalium im verschlossenen Kohlentiegel erhält man eine weifse, porose, spröde, unschmelzbare Masse, in Wasser und wässrigen Säuren und Alkalien selbst beim Kochen nicht löslich, in der Glühhitze weder durch Chlorgas, noch durch Kalium und andere Metalle zersetzbar, aber beim Erhitzen mit Wasserdampf oder Kalihydrat reichlich Ammoniak entwickelnd, und mit schmelzendem chlor- oder salpeter-saurem Kali verpuffend. $2BO^3 + 3K, NC^2 = K^3N^3B^2 + 6CO$. BALMAIN (*Phil. Mag. J.* 21, 270).

F. *Schwefligsaures Stickoxyd-Kali.* — 1. Wässriges Kali absorbirt vollständig ein Gemenge von 2 Maafs Stickoxydgas und 1 M. schwefligsaurem Gas. — 2. Man leitet durch wässriges schwefligsaures Kali, welches mit Kali versetzt ist, im Woulfeschen Apparate Stickoxydgas. — Farb-

lose, unregelmäfsig 6seitige Säulen, denen des Salpeters ähnlich; geruchlos, schwach bitter, neutral. — Bleibt bei 115° unverändert; zersetzt sich bei 130° in Stickoxydgas und schwefligsaures Kali. Alle Säuren, selbst die schwächsten, so wie Platinschwamm, Silberoxyd, salzsaurer Baryt, schwefelsaures Manganoxydul, Kupferoxyd oder Zinkoxyd und Bleizucker, zersetzen das Kalisalz, jedoch langsamer als das Ammoniaksalz, in 20 Proc. Stickoxydulgas und 80 Proc. schwefelsaures Kali. — Es löst sich sehr leicht in Wasser, und zersetzt sich in der Lösung selbst beim Erhitzen nur wenig; löst sich nicht in Weingeist. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 60, 160).

	Krystallisirt.	
KO	47,2	43,22
NO^2	30	27,47
SO^2	32	29,31
KO,NO^2,SO^2	109,2	100,00

G. *Schwefelsaures Kali-Ammoniak.* — Schuppige, glänzende, bittere, luftbeständige Krystalle, welche im Feuer einfach-schwefelsaures Kali lassen. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 29).

Kalium und Kalium.

A. *Zweifach-schwefelsaures Kali* mit *zweifach-iodsaurem Kali.* $KO,2SO^3+KO,2JO^5$. — Die Mutterlauge des dreifach-iodsauren Kali's (II, 52) liefert diese Verbindung bei weiterem Abdampfen in durchsichtigen Krystallen, welche 46,8 Proc. Iod halten, und beim Glühen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Ioddampf 18,36 Proc. einfach-schwefelsaures Kali lassen. Ihre Lösung in Wasser, freiwillig verdunstend, lässt zweifach-iodsaures Kali anschiefsen, während zweifach-schwefelsaures in der Mutterlauge bleibt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 117).

B. *Chlorkalium* mit *kohlensaurem Kali* zu gleichen Atomen über der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt zu einer durchsichtigen dünnen Flüssigkeit, beim Erkalten zu einer weifsen Masse von blättrigem Gefüge erstarrend, beim Glühen mit Boraxsäure blofs Kohlensäure, kein Phosgen entwickelnd. DÖBEREINER (*Pogg.* 55, 240).

C. *Chlorkalium* mit *einfach-schwefelsaurem Kali* zu gleichen Atomen schmilzt sehr leicht zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine homogene, durchscheinende, bald strahlige, bald körnige Masse liefert. DÖBEREINER.

D. *Chlorkalium mit zweifach-iodsaurem Kali.* — 1. Man sättigt wässriges Dreifach-Chloriod nicht völlig mit ätzendem oder kohlensaurem Kali und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. SERULLAS. Vielleicht so: $(KO + 4JCl^3 + 10HO = KO,2JO^5 + 2JCl + 10HCl)$. — Der Zusatz von Kali zum Chloriod bewirkt Fällung von Iod, welches sich jedoch so lange wieder löst, als die Flüssigkeit noch sauer ist, und wofern man sie sauer lässt, krystallisirt

die reine Verbindung, der sich jedoch bei gröfserer Concentration der Lösung etwas Chloriod-Chlorkalium beimengt; war der Lösung Salzsäure beigefügt, so schiefst blofs diese Verbindung an. FILHOL. — 2. Man erwärmt Salzsäure mit einfach-iodsaurem Kali. SERULLAS. ($2(KO,JO^5) + HCl = KCl + KO,2JO^5 + HO$). — Die Salzsäure muss mit der 12fachen Wassermenge verdünnt sein, dann entwickelt sie kein Chlor und bildet kein Chloriod-Chlorkalium. FILHOL. — Beim Abdampfen einer Lösung von Chlorkalium und zweifach-iodsaurem Kali schiefst letzteres Salz für sich an; es muss freie Salzsäure vorhanden sein, wenn sich die Verbindung bilden soll. SERULLAS.

Wasserhelle glänzende Säulen und länglich 4seitige Tafeln mit abgestumpften Endkanten; Lackmus röthend.

Berechnung nach SERULLAS.

KCl	74,6	16,44
$KO,2JO^5$	379,2	83,56
$KCl + KO,2JO^5$	453,8	100,00

100 Th. Salz halten 54,2 Iod und 7,396 Chlor. SERULLAS.

Die Krystalle verwittern an der Luft. Das Salz lässt beim Glühen 66 Proc. Iodkalium, dem wenig Chlorkalium beigemischt ist. Es löst sich in 19 Th. Wasser von 15°. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 121). Da das Salz an kalten Weingeist das Chlorkalium abtritt, so ist es vielleicht blofs ein Gemenge. FILHOL (*J. Pharm.* 25, 506).

Fernere Verbindungen des Kaliums.

Mit mehreren Metallen, wie mit Natrium, Arsen, *Antimon*, Tellur, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, *Quecksilber* und Platin. Diese Verbindungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils durch unmittelbares Zusammenbringen des Kaliums mit diesen Metallen oder ihren Oxyden, theils durch Glühen des mit Kohle gemengten kohlensauren Kali's (z. B. der Weinsteinkohle) mit den fein vertheilten Metallen. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 7, 32; auch *N. Tr.* 3, 1, 282); SERULLAS (*J. Pharm.* 6, 571; *J. Phys.* 91, 123; 93, 115). — Das Kalium in den meisten dieser Legirungen oxydirt sich schnell durch den Sauerstoff der Luft und des Wassers; mehrere zeigen dabei auf Quecksilber, welches mit einer dünnen Lage Wasser bedeckt ist, eine beständige drehende Bewegung, bis das Kalium oxydirt ist (I, 337).

ZWEITES CAPITEL.

NATRIUM.

Natronmetall, Natronium, Sodium, Sodium.

Geschichte. Aus dem früher mit dem Kali verwechselten Natron, dessen Verschiedenheit 1736 Duhamel darthat, und Marggraf 1758 bestätigte, stellte H. Davy 1807 zuerst das Metall dar.

Vorkommen. Als Chlornatrium im Steinsalz, im Meerwasser, in den Salzsoolen, vielen Mineralwassern und Quellwassern; selten als kohlensaures, boraxsaures und schwefelsaures Natron theils in Quellen, See'n u. s. w., theils in fester Gestalt; reichlich als salpetersaures Natron; ferner im Glauberit; im Gay-Lussit; im Kryolith; in Verbindung mit Kieselerde und andern Erden im Chabasit, Analcim, Natrolith, Thomsonit, Eudialyt, Albit, Natron-Spodumen, Labrador, Nephelin, Hauyn, Sodalith, Brewicit, Cancrinit und Achmit, in sehr kleiner Menge auch im Bol, Pechstein, Bimstein, Obsidian, Ittnerit und Pinit; auch finden sich Spuren von Natronsalzen in der Steinkohle, in allen Arten von Kalkstein und Dolomit, im Talk, Asbest, Smaragd, Braunstein, Rotheisenstein, Wasserblei und Grauspiefsglanzerz, Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 41, 220), A. Vogel (*J. pr. Chem.* 25, 230); — im Pflanzenreiche als schwefelsaures, hydriodsaures, salzsaures und pflanzensaures Natron vorzüglich in den See- und Strand-Gewächsen; — im Thierreiche als kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures, salzsaures und organischsaures Natron.

Darstellung. Wie die des Kaliums. 1. Durch Elektricität. Die Zersetzung des Natronhydrats erfolgt schwieriger, als die des Kalihydrats. H. Davy. — 2. Aus Natronhydrat und Eisen in der Weifsglühhitze. — Wegen der geringeren Flüchtigkeit des Natriums wenden Gay-Lussac u. Thénard (*Recherch.* 1, 97) bei ihrem Verfahren Natronhydrat an, dem ganz wenig Kalihydrat beigemischt ist, und entfernen das Kalium aus dem erhaltenen Metallgemisch, indem sie es in dünnen Platten in nicht ganz verschlossenen Flaschen unter Steinöl aufbewahren, wo sich das Kalium zuerst oxydirt. — 3. Aus kohlensaurem Natron und Kohle in der Quecksilberflasche. Die Bereitung gelingt noch leichter als die des Kaliums. — Da schwefelsaures Natron, wenn es dem kohlensauren beigemischt ist, zu Schwefelnatrium reducirt wird, welches die eiserne Flasche angreift, so ist reines kohlensaures Natron nöthig, wie es durch Glühen von essigsaurem erhalten wird. Bei zu wenig Kohle schmilzt die Masse, spritzt ins Rohr und verstopft es. 1 ℔ trocknes kohlensaures Natron feingerieben, mit $\frac{1}{4}$ ℔ feinem Kohlenpulver innig gemengt, dann noch mit $\frac{1}{2}$ ℔ grobem Kohlenpulver, liefert $4\frac{1}{2}$ Unze Natrium neben sehr wenig schwarzer Masse, und verstopft das Rohr fast gar nicht. Schädler (*Ann. Pharm.* 20, 2). — Auch kann man 66 Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron mit 6 Unzen feinem Kohlenpulver unter fleifsigem Umrühren im eisernen Kessel bis zur Trockne erhitzen, und der staubigen Masse 12 Unzen grobes Kohlenpulver zufügen. Gm.

Um die Natriumkugeln zu vereinigen, bindet sie Schädler in starke, nicht zu feine Leinwand, erhitzt sie im Steinöl bis zum Kochen desselben, und drückt das Natrium aus, welches dann zusammenfliefst.

Eigenschaften. Silberweifs, starkglänzend. Spec. Gewicht 0,9348 H. Davy, 0,97223 bei 15° Gay-Lussac u. Thé-

NARD. Krystallisirt in Würfeln, SCHÄDLER; frisch durchschnittenes Natrium, in Terpenthinöl gebracht, zeigt auf der Schnittfläche krystallische Zeichnung, BÖTTGER. — Bei —20° ziemlich hart; bei 0° sehr dehnbar; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz; bei 50° weich; bei 90° vollkommen flüssig. Verdampft nach H. DAVY, so wie nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD schwieriger als Kalium, nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 29, 230) etwas leichter; die Dämpfe sind farblos. — Leitet sehr gut die Elektricität und Wärme. H. DAVY.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

A. *Natriumsuboxyd.*

Wird wie das Kaliumsuboxyd erhalten. — Dunkelgraue, H. DAVY, weifsgraue, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, nicht metallglänzende, brüchige Masse. — Brennbarer als Natrium. Das Wasser zersetzend.

B. *Natron.* NaO.

Natriumoxyd, Mineralalkali, mineralisches Laugensalz, Natrum, Soda, Soude, Natrum, Soda.

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Natriums in trockner Luft, oder Sauerstoffgas bei sehr erhöhter Temperatur. H. DAVY. Das Natrium bedarf zum raschen Verbrennen einer viel stärkeren Erhitzung, als das Kalium, verbrennt aber alsdann wie dieses mit weifsem Licht und Funkensprühen. H. DAVY. In ganz trockner Luft oxydirt es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. BONSDORFF (*Pogg.* 41, 296). — 2. In Wasser löst es sich bei abgehaltener Luft rasch als Natron unter lebhafter Entwicklung von Wärme und Wasserstoffgas. An der Luft oxydirt es sich allmälig durch Zersetzung eines Theils ihres Wassers und Aufnahme des andern zu Natronhydrat, welches das übrige Natrium als eine Rinde umgibt. Auf Wasser bei Luftzutritt geworfen, schwimmt es als eine silberglänzende, geschmolzene, immer mehr abnehmende Kugel unter beständigem, durch die Wasserstoffgasentwicklung veranlassten, Zischen hin und her, bis es sich als Natron gelöst hat. — Das Natrium scheint bei der Zersetzung des Wassers weniger Wärme zu entwickeln, oder zur Entzündung einer höheren Temperatur zu bedürfen, als das Kalium, und die abkühlende Wirkung der Wassermasse hindert die Steigerung der Temperatur bis zum Verbrennungspuncte. — Das Natrium entzündet sich nicht auf feuchtem Metall, schwierig auf feuchtem Glas, leicht auf feuchtem Papier oder Holz, noch leichter auf feuchter Kohle und auf dicker Gummilösung. H. DAVY, DUCATEL (*Sill. amer. J.* 25, 90), SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 40, 329). Je weniger die Unterlage Wärme ableitet, desto leichter erfolgt die Entzündung. — Auf heifsem Wasser sprüht das Natrium Funken, von losgerissenem, sich in der

Luft entzündenden Natrium herrührend. H. Davy. Es entzündet sich auf Wasser über 40°, und brennt mit lebhafterer Flamme, als Kalium. Balcells (J Chim. méd. 3, 21). — Es entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur auf concentrirter phosphoriger, Phosphor-, schwefliger, Schwefel- (Vitriolöl für sich, oder mit höchstens der 6fachen Wassermenge), Fluss-, Untersalpeter-, Salpeter- und Arsen-Säure, wobei immer nur das Wasser zersetzt zu werden scheint; auf conc. Salz-, Klee- oder Essig-Säure entzündet es sich nicht. Gay-Lussac u. Thénard. — Schlägt man auf die Natriumkugel, während sie sich geschmolzen auf dem Wasser umhertreibt, flach mit einer Spatel, so erfolgt Knall, Herausschleudern des Wassers und bisweilen Zerschmetterung der Schale, Wagner; weil das durch den Schlag in feinen Kugeln durchs Wasser zerstreute Natrium viel Wasserstoffgas auf einmal entwickelt, Couerbe (J. Pharm. 19, 224). — 3. Das Natrium zersetzt, gleich dem Kalium, gewöhnlich aber erst bei etwas höherer Temperatur, und unter geringerer Feuerentwicklung: Kohlensäure und Kohlenoxyd, Boraxsäure, Phosphorsäure, Untersalpetersäure (nicht Salpetergas), arsenige, Arsen-, Chrom-, Molybdän- und Scheel-Säure; — ferner die Oxyde der schweren Metalle, namentlich: Chrom-, Mangan-, Kobalt-, Antimon-, Wismuth-, Zink-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Nickel-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Platin-Oxyd; nur beim Chrom und Mangan wurde das schwere Metall nicht deutlich reducirt; — endlich zersetzt es auch die kohlensauren, schwefelsauren, salpetersauren u. s. w. Salze, und desoxydirt dabei nicht blofs die Säure, sondern auch die Basis, wenn diese ein schweres Metalloxyd ist. Gay-Lussac u. Thénard.

Darstellung. Durch Verbrennen des Natriums bei hoher Temperatur; oder nach den beim Kali angezeigten Weisen.

Eigenschaften. Graue Masse, von muschligem Bruche; erst in starker Rothglühhitze schmelzend, nur schwierig verflüchtigbar; nicht die Elektricität leitend. H. Davy. Das durch Erhitzen von Natronhydrat mit Natrium erhaltene zeigt ungefähr 2,805 spec. Gew. Karsten. Wirkt gleich dem Kali auf Pflanzenfarben und organische Stoffe, ätzt jedoch etwas weniger heftig.

	Berechnung.		Berzelius.	H. Davy.	Gay-Lussac u. Thénard.
Na	23,2	74,36	74,3383	74,6	74,7
O	8	25,64	25,6617	25,4	25,3
NaO	31,2	100,00	100,0000	100,0	100,0

(NaO = 290,9 + 100 = 390,9. Berzelius.)

Zersetzungen. Wie beim Kali.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. *Natronhydrat.* — *Natron-Aetzstein.* — Natron, mit wenig Wasser zusammengebracht, wird unter heftiger Erhitzung zu Hydrat. — *Bereitung.* Aehnlich wie bei Kali: 1. Aus kohlensaurem Natron und Kalk. Zu der kochenden Lösung von 3 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in 15 Th. oder mehr Wasser fügt man allmälig den durch Löschen

von 1 Th. Kalk mit 3 Th. Wasser erhaltenen Brei, kocht einige Zeit und verfährt, wie beim Kali. Das Natron tritt seine Kohlensäure leichter an den Kalk ab, als das Kali. — Auch hier lässt sich die Reinigung durch Weingeist vornehmen. — 2. Man fällt schwefelsaures Natron durch Barytwasser. Uebrigens verfährt man, wie beim Kalihydrat. — Auch die Prüfung auf Reinheit ist dieselbe.

Weifse, undurchsichtige, spröde Masse, von faserigem Gefüge. Spec. Gewicht 2,00 DALTON. — Schmilzt unter der Rothglühhitze, verflüchtigt sich in dieser, doch schwieriger, als Kalihydrat. Natronhydrat an Platindrath färbt die Löthrohrflamme lebhaft gelb, auch wenn ihm viel Kali beigemischt ist. Seine Lösung wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, schwefelsaure Alaunerde und Chlorplatin, und wofern sie nicht zu concentrirt ist, auch nicht durch Kohlenstıcksäure und Weinsäure.

	Berechnung.		BÉRARD.	H. DAVY.	GAY-LUSSAC u. THÉNARD.	DARCET.
NaO	31,2	77,61	81,14	77,8	76,11 bis 73,85	72
HO	9	22,39	18,86	22,2	23,89 „ 26,15	28
NaO,HO	40,2	100,00	100,00	100,0	100,00 „ 100,00	100

β. *Krystallisirtes Natron.* — Das Natron schiefst nur bei starker Kälte aus seiner wässrigen Auflösung in farblosen, 4seitigen, leicht schmelzbaren Tafeln an.

γ. *Wässriges Natron.* — *Liquides Natron, Natronlauge, Aetzlauge, Seifensiederlauge.* — Natron, Natronhydrat und Natronkrystalle zerfliefsen an der Luft, bis sie kohlensauer werden. Die beiden erstern lösen sich unter Erhitzung, die Krystalle unter Wärmeabsorption in Wasser auf. — Das wässrige Natron wird wie das wässrige Kali erhalten. — Farblose, ätzende Flüssigkeit. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung zeigt nach DALTON ein spec. Gew. von 1,500, siedet bei 130° und enthält 36,8 Procent Natron. 100 Th. Wasser lösen bei 18° 60,53 Hydrat oder 41,43 trocknes Natron; bei 32° 72,91 Hydrat oder 45,72 Natron; bei 55° 100 Hydrat oder 63,53 Natron; bei 70° 116,75 Hydrat oder 71,98 Natron, und bei 80° 127,02 Hydrat oder 78,3 Natron. OSANN.

Gehalt der Natronlauge an Natron bei 15°, nach TÜNNERMANN (*N. Tr.* 18, 2, 11).

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,4285	30,220	1,3198	22,363	1,2392	15,110	1,1042	7,253
1,4193	29,616	1,3143	21,894	1,2280	14,506	1,0948	6,648
1,4101	29,011	1,3125	21,758	1,2178	3,901	1,0855	6,044
1,4011	28,407	1,3053	21,154	1,2058	13,297	1,0764	5,440
1,3923	27,802	1,2982	20,550	1,1948	12,692	1,0675	4,835
1,3836	27,200	1,2912	19,945	1,1841	12,088	1,0587	4,231
1,3751	26,594	1,2843	19,341	1,1734	11,484	1,0500	3,626
1,3668	25,989	1,2775	18,730	1,1630	10,879	1,0414	3,022
1,3586	25,385	1,2708	18,132	1,1528	10,275	1,0330	2,418
1,3505	24,780	1,2642	17,528	1,1428	9,670	1,0246	1,813
1,3426	24,176	1,2578	16,923	1,1330	9,066	1,0163	1,209
1,3349	23,572	1,2515	16,319	1,1233	8,462	1,0081	0,604
1,3273	22,967	1,2453	15,714	1,1137	7,857	1,0040	0,302

RICHTER's Tabelle (*Stöchiometrie* 3, 332); DALTON's: (*Elemente* 2, 315).

b. Mit den Säuren zu *Natronsalzen.* Die Affinität des Natrons zu allen Säuren steht der des Kali's etwas nach. Die Natronsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind meistens feuerbeständig. An den Platindrath befestigt, färben sie die Löthrohrflamme stark gelb; Zusatz von Kalisalz, selbst wenn es das 20 bis 30fache beträgt, hebt diese gelbe Färbung nicht auf, sondern schwächt sie nur. Auch die Flamme des damit erhitzten Weingeistes färben sie gelb. — Die Natronsalze haben viel mehr Neigung, Krystallwasser in grofser Menge aufzunehmen und damit verwitternde Salze zu bilden, als die entsprechenden Kalisalze. Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali. — Fast alle Natronsalze lösen sich leicht in Wasser. Die Lösung wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, schwefelsaure Alaunerde, Chlorplatin, und, *bei hinreichender Verdünnung auch nicht durch Weinsäure und Kohlenstickssäure. Mit Kieselflusssäure geben sie einen gallertartigen Niederschlag.* Dieser, unter dem Mikroskop betrachtet, besteht aus 6seitigen Krystallen, während der Niederschlag der Kalisalze gallertartig, amorph erscheint. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 50). — Das Natron bildet vorzüglich mit den beim Kali genannten Salzbasen Doppelsalze.

c. Mit den Erden geht das Natron ähnliche Verbindungen ein, wie das Kali. — d. Dessgl. mit den beim Kali genannten schweren Metalloxyden. — e. Dessgl. mit verschiedenen organischen Stoffen.

C. *Natriumhyperoxyd.*

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Natriums in trockner Luft oder in Sauerstoffgas, bei nicht zu starker, von aufsen angebrachter, Hitze, auf einem mit Kochsalz überschmolzenen Platin- oder Silber-Blech. — 2. Beim Glühen des Natrons oder Natronhydrats in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas, oder beim Glühen des salpetersauren Natrons.

Eigenschaften. Schmutzig grünlichgelber Körper, weniger schmelzbar, als das Natronhydrat und das Kaliumhyperoxyd; die Elektricität nicht leitend.

Bei der Verbrennung des Natriums zu Hyperoxyd nimmt es nach H. Davy $1\frac{1}{2}$ At., nach Gay-Lussac u. Thénard noch etwas mehr Sauerstoff auf; Millon (*J. pr. Chem.* 18, 293) nimmt 2 At. Sauerstoff im Hyperoxyd an. Bei der grofsen Analogie zwischen Kalium und Natrium ist zu vermuthen, dass das reine Natriumhyperoxyd 3 At. Sauerstoff hält, bis jetzt aber nur mit Natron gemengt erhalten wurde.

Zersetzungen. 1. Durch Wasser in Sauerstoffgas und Natronauflösung; durch kohlensaures Gas, worin es stark erhitzt wird, in Sauerstoffgas und kohlensaures Natron. — 2. Durch starkes Erhitzen mit Kohle oder Zinn ohne Feuerentwicklung; durch Erhitzen mit Phosphor oder mit schwefligsaurem Gase unter heftiger Feuerentwicklung, und zwar

hier zu Schwefelnatrium und zu schwefelsaurem Natron: GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Natrium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Natron.

a. *Einfach.* — BERTHOLLET's *basisch-kohlensaures Natron, Soda, mildes Mineralalkali, Alkali minerale fixum.* — Findet sich in den Natronseen von Aegypten, Ungarn, wo es auch aus der Erde auswittert, u. s. w.; wittert häufig aus Mauern aus. Das an den Mauern der Städte Flanderns auswitternde Salz ist kohlensaures und schwefelsaures Natron und rührt theils von den Natronsalzen im Kalkstein her, aus welchem der Mörtel bereitet wurde, theils vom Natron in den Steinkohlen, mit welchen dieser Kalkstein gebrannt wurde. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 38, 42). Aus Mauern in Baiern wittert schwefelsaures und wenig kohlensaures Natron aus. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 25, 230).

Darstellung. 1. Durch unmittelbares Einsammeln. In Aegypten, in der Wüste Thaiat im westlichen Delta füllt sich ein 4 Stunden langer und $\frac{1}{4}$ Stunde breiter Graben während der Wintermonate 6 Fufs hoch mit violettem Wasser, bei dessen Verdunsten kohlensaures Natron bleibt, welches mit Eisenstangen losgemacht wird. Es hält aufser Sand 36 Proc. Kochsalz und 16 Proc. schwefelsaures Natron beigemischt, aber nach der Reinigung, die in neuerer Zeit damit vorgenommen wird, blofs 10 Proc. Sand, 4 Kochsalz und 1 schwefelsaures Natron. Das kohlensaure Natron hält etwas mehr als 1, aber nicht $1\frac{1}{2}$ At. Kohlensäure. POUTET (*J. Chim. med.* 6, 197). — In Ungarn, bei Shegedin in Klein-Cumanien, wittert das kohlensaure Natron aus der Erde aus; man kehrt es vor Sonnenaufgang zusammen, zieht das graue Pulver mit Wasser aus, dampft dieses ab, und glüht den Rückstand zur Zerstörung der organischen Theile. Die Masse hält schwefelsaures Natron und Kochsalz beigemischt. A. WERNER (*J. pr. Chem.* 13, 126). — 2. *Natürliche Soda. Barille* in Spanien, *Blanquette* bei Aiguemortes und Frontignan, *Salicor* bei Narbonne, *Varec* in der Bretagne und Normandie, *Kelp* in Schottland. Die Asche von Strand- und See-Gewächsen, meistens durch Verbrennen derselben in Gruben dargestellt. Strandgewächse: Arten von *Salsola, Salicornia, Atriplex, Statice, Batis, Mesembryanthemum, Chenopodium, Triglochin, Reaumuria* u. s. w. Seegewächse: *Fucus*-Arten. Die Asche hält an löslichen Theilen: kohlensaures, schwefelsaures und unterschwefligsaures Natron, Schwefel-, Iod-, Brom- und Chlor-Natrium, Cyan-Eisennatrium und oft entsprechende Verbindungen des Kaliums; an unlöslichen: kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Schwefelcalcium, Bittererde, Alaunerde, Kieselerde, Schwefeleisen und Kohle. Das kohlensaure Natron entsteht beim Verbrennen der Pflanzen aus dem pflanzensauren Natron, welches sie aus dem ihnen dargebotenen Kochsalz erzeugten. Die Asche der Seegewächse ist viel ärmer an kohlensaurem Natron und viel reicher an Kalisalzen, als die der Strandgewächse. Nach LAMPADIUS hält die alikantische Soda 26, die sicilische 23, die von Narbonne 14, norwegischer Kelp 6 und schottischer Kelp blofs 2 Proc. an trocknem kohlensauren Natron. — Durch Auslaugen der Soda, und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man daraus krystallisirtes kohlensaures Natron, durch Umkrystallisiren zu reinigen. — 3. *Künstliche Soda.* Man glüht in Flammöfen ein Gemenge von 2 Th. trocknem schwefelsauren Natron, 2 Th. kohlensaurem Kalk (Kreide oder Kalkstein) und 1 Th. Kohle unter fleifsigem Umrühren der schmelzenden Masse mit einer eisernen

Krücke. LEBLANC, DIZÉ. Das schwefelsaure Natron wird durch die Kohle unter Kohlenoxydentwicklung zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses zersetzt sich mit dem kohlensauren Kalk in Schwefelcalcium, welches, indem es noch freien Kalk bindet, unlöslich wird, und kohlensaures Natron. $3(CaO, CO^2) + 2(NaO, SO^3) + 9C = CaO, 2CaS + 2(NaO, CO^2) + 10CO$. Doch entwickelt sich aus dem kohlensauren Kalk ein Theil der Kohlensäure, daher die Masse neben kohlensaurem Natron auch eine verschieden grofse Menge von ätzendem enthält. Der von Einigen empfohlene Zusatz von Braunstein, welcher durch Oxydation der übrigen Kohle Kohlensäure liefern soll, kann zugleich den Schwefel des Schwefelcalciums wieder in Säure verwandeln. — Um aus dieser künstlichen Soda reines kohlensaures Natron zu erhalten, zieht man sie mit Wasser aus, kocht sie in Bleipfannen ein und schöpft das hierbei als *Natronmehl* niederfallende einfach gewässerte kohlensaure Natron heraus. Die Mutterlauge hält Aetznatron, welches auf verschiedene Weisen, z. B. durch Abdampfen und Glühen mit Sägespänen, ebenfalls in kohlensaures Natron verwandelt wird.

4. *Andere Darstellungsweisen aus schwefelsaurem Natron.* — a. Man glüht 100 Th. trocknes schwefelsaures Natron mit 20 Th. Kohle, fügt zum erzeugten Schwefelnatrium 20 Th. Eisenabfälle, dann noch 8 Th. Kohle, hierauf 12,5 Th. Eisen, endlich 3 Th. Kohle, und setzt das erhaltene Gemenge von Schwefeleisen und Aetznatron zum Anziehen von Kohlensäure der Luft aus ALBAN. — b. Man verwandelt schwefelsaures Natron durch Glühen in Tiegeln mit $\frac{1}{6}$ Th. Kohle in Schwefelnatrium, löst dieses in Wasser, zersetzt es in der Siedhitze durch Kupferoxyd in Schwefelkupfer und Natronlauge, decanthirt diese, dampft sie ab, damit das unzersetzt gebliebene schwefelsaure Natron anschiefse, dampft die übrige Flüssigkeit mit Kohlenpulver zur Trockne ab, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus und lässt krystallisiren. PRÜCKNER (*Schw.* 67, 102 u. 113). — c. Man leitet durch die wässrige Lösung des nach derselben Weise erhaltenen Schwefelnatriums Kohlensäure, bis zur Entwicklung sämmtlichen Hydrothions. GREN. — d. Man verwandelt das Schwefelnatrium durch Holzessig in essigsaures Natron, dampft ab und glüht. MARGGRAF. — e. Man zersetzt in Wasser gelöstes schwefelsaures Natron durch holzessigsauren Kalk, filtrirt, dampft ab und glüht. LAMPADIUS. — f. Man zersetzt schwefelsaures Natron durch kohlensaures Kali; zuerst krystallisirt schwefelsaures Kali, zuletzt kohlensaures Natron. HAGEN. — g. Man bewegt die wässrige Lösung des schwefelsauren Natrons in der Kälte mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und dampft ab. KÖLREUTER.

5. *Aus Kochsalz.* — a. Man digerirt 1 Th. (1 At.) Kochsalz, in 8 Th. Wasser gelöst, mit 4, oder eigentlich 7,4 Th. (4 At.) gepulverter *Bleiglätte*; es entsteht eine weifse aufgequollene Masse von viertelsalzsaurem Bleioxyd und die Flüssigkeit hält Aetznatron. SCHEELE, CHAPTAL. — b. Aus einem feuchten Gemenge von Kochsalz und gelöschtem Kalk wittert im Keller etwas kohlensaures Natron aus. SCHEELE. — c. Kohlensaures Kali mit Kochsalz in Wasser gelöst, gibt beim Abdampfen zuerst Krystalle von Chlorkalium, dann von kohlensaurem Natron.

Reinigung des kohlensauren Natrons. Durch wiederholtes Umkrystallisiren. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 55, 221; Ausz. *Ann. Pharm.* 12, 15) wäscht die käuflichen Krystalle mit kaltem Wasser, löst sie in heifsem, kühlt die Lösung durch Umgebung mit kaltem Wasser rasch ab, unter Umrühren mit einer Spatel, so dass kleine Krystalle

entstehen, sammelt diese auf einem Trichter und wäscht sie nach dem Abtröpfeln der Mutterlauge so lange mit kaltem Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr salpetersaures Silber mit vorherrschender Säure trübt.

Verunreinigungen:

Unterschwefligsaures Natron. Salzsäure entwickelt schweflige Säure und fällt allmälig Schwefel. — *Schwefelsaures Natron.* Niederschlag mit salzsaurem Baryt bei Ueberschuss verdünnter Salzsäure. — *Kochsalz.* Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd bei Ueberschuss der Salpetersäure. — *Cyan-Eisennatrium.* Blaue oder grüne Färbung bei Zusatz von Eisenoxydoxydul-Salz, dann von überschüssiger Salzsäure. — *Kalisalze.* s. die Reactionen derselben (II, 15). — *Kohlensaurer Kalk.* Derselbe löst sich durch Vermittlung des kohlensauren Natrons in Wasser, und bleibt ihm auch nach öfterm Umkrystallisiren beigemischt. Die Lösung setzt bei 0° eine Verbindung von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Kalk als ein weifses krystallisches Pulver ab, doch behält sie noch Kalk gelöst und trübt sich mit Kleesäure. Bauer (*Pogg.* 24, 367). — Auch *kohlensaure Bittererde* ist bisweilen auf diese Weise beigemischt. Buchner (*Repert.* 57, 373). — Wegen der quantitativen Prüfung der Soda s. Gay-Lussac u. Welter (*Ann. Chim. Phys.* 13, 212; auch *N. Tr.* 5, 1, 124).

Das durch Erhitzen entwässerte kohlensaure Natron ist weifs, durchscheinend, von 2,4659 spec. Gew., Karsten, schmilzt in mäfsiger Glühhitze, leichter als kohlensaures Kali, reagirt und schmeckt alkalisch, ist jedoch noch weniger ätzend, als kohlensaures Kali.

	Berechnung.		Berzelius.	Schafgotsch.	Ure.	Dalton.	Kirwan.	Bérard.
NaO	31,2	58,64	58,757	58,65	59,14	59,6	59,86	62,53
CO^2	22	41,36	41,243	41,35	40,86	40,4	40,05	37,47
NaO,CO^2	53,2	100,00	100,000	100,00	100,00	100,0	99,91	100,00

Wird durch Wasserdämpfe, durch Kohle und durch Silicium wie das kohlensaure Kali zersetzt.

Verbindungen mit Wasser. Das trockne Salz erhitzt sich mit Wasser.

a. Einfach gewässertes kohlensaures Natron. — 1. Krystallisirt beim Abdampfen der gesättigten wässrigen Lösung zwischen 25 und 37°, Haidinger, oder wenn man das 10-fach gewässerte Salz einige Zeit im Krystallwasser geschmolzen erhält, Haidinger, oder zwischen 75 und 87° abdampft, Schindler. — 2. Bleibt als verwitterte Masse, wenn das Salz *e* bei 37,5° der Luft dargeboten wird. Schindler.

Nach 1) vierseitige Tafeln. Haidinger (*Pogg.* 6, 87). Schmilzt nicht beim Erwärmen, verliert sein Wasser zwischen 87 und 100° und zerfällt zu einem zarten Pulver. Nimmt bei 12,5° bei trocknem Wetter aus der Luft soviel Wasser auf, dass dieses im Ganzen 46 Proc. beträgt, bei feuchtem etwas mehr, doch nicht bis zu 8 Atomen. Zieht an warmer Luft Kohlensäure an, wodurch es theilweise anderthalbsauer wird. Schindler (*Mag. Pharm.* 33, 14).

	Berechnung.		Schindler 1)	2)	Haidinger 1)
NaO, CO^2	53,2	85,53	85,51	85,55	82,26
HO	9	14,47	14,49	14,45	17,74
NaO, CO^2 + Aq	62,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Wenn man das nach 1) erhaltene Salz nicht gepulvert bei 37,5° zwischen Fliefspapier trocknet, so hängt ihm noch Mutterlauge an; indem Haidinger dieses nicht vornahm, fand er zu viel Wasser. Schindler.

β. *Fünffach gewässertes.* — 1. Das Salz ε, bei 12,5° der Luft dargeboten, verwittert zu Salz β. Schindler. — 2. Schmelzt man das Salz ε und giefst den flüssigen Theil ab, so schiefst über 33° das Salz β daraus an. Berzelius. — 3. Zufällig in der Fabrik von Buxweiler erhalten in durchsichtigen, schwach verwitternden rhombischen Oktaedern, welche, in Wasser gelöst, und bei 30° abgedampft, wieder dasselbe Salz liefern. Persoz (*Pogg.* 32, 303; auch *J. pr. Chem.* 3, 49).

	Berechnung.		Persoz 3)
NaO, CO^2	53,2	54,18	53,25
5 HO	45	45,82	46,75
NaO, CO^2 + 5Aq	98,2	100,00	100,00

γ. *Sechsfach gewässertes.* — Krystallisirt aus der Lösung von Einfach-Schwefelnatrium an der Luft, und auch häufig aus dem wässrigen Gemisch von kohlensaurem Kali und Kochsalz. Mitscherlich (*Pogg.* 8, 441).

δ. *Achtfach gewässertes.* — Krystallisirt beim Erkalten des bis zum Schmelzen erhitzten 10fach gewässerten; oder aus einer in der Wärme gesättigten wässrigen Lösung desselben. Wie es scheint, bei einer Temperatur, welche niedriger ist, als die, bei welcher α, und höher, als die, bei welcher ε anschiefst. — Krystallsystem 2 u. 2gliedrig; rechtwinklige Säule, mit 4, auf die Seitenflächen unter 115 und unter 125° gesetzten, Flächen zugespitzt. Spec. Gewicht 1,51. Schmilzt in der Hitze unvollständiger, als ε. Thomson (*Ann. Phil.* 26, 443).

	Berechnung.		Thomson.
NaO	31,2	24,92	25,797
CO^2	22	17,57	17,163
8 HO	72	57,51	56,920
NaO, CO^2 + 8Aq	125,2	100,00	99,880

ε. *Zehnfach gewässertes.* — Die gewöhnliche Verbindung, wie sie bei stärkerem Erkälten einer minder concentrirten Lösung anschiefst. — Krystallsystem 2 u. 1gliedrig; *Fig.* 114, oft noch mit i-Fläche; leicht spaltbar nach i; u : u' = 76° 12'; i : u oder u' = 108° 48'; i : α oder α' = 129° 52'; i : t = 121° 20'; u oder u' : t = 128° 6'; u' : m = 141° 54'; α : α' = 79° 44'; α' : m = 140° 8'; oft hemitropisch. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 287). vgl. Haidinger (*Pogg.* 5, 369). — Spec. Gew. 1,423 Haidinger. — Schmilzt bei gelinder Wärme unter Ausscheidung von Salz α zu einer Flüssigkeit, welche mehr als 10 At. Wasser hält, und bei 33,5° wieder erstarrt. Verwittert

schnell an der Luft, und verwandelt sich bei 38° in einfach-, bei 12,5° in fünffach-gewässertes Salz. Schindler. Im Vacuum über Vitriolöl verliert es bei gewöhnlicher Temperatur, zu *α* verwitternd, 9 At. Wasser, wovon es, der [wohl höchst feuchten?] Luft dargeboten, in 10 Tagen wieder 8½ At. anzieht. v. Blücher. 143,2 Th. (1 At.) Salz *ε*, vom 21. Oct. bis 4. Dec. einer Luft dargeboten, deren Temperatur zwischen 6 und 12° schwankt, und deren Dampfpunct 2,8 bis 3,9° unter ihrer Temperatur liegt, verlieren bloſs am ersten Tage 3,2 Th. Wasser, wohl bloſs adhärirendes, nachher nichts mehr. Im Gegentheil ziehen 53,2 Th. (1 At.) geglühtes kohlensaures Natron unter denselben Umständen, wenn man es von Zeit zu Zeit pulvert, 88,2 Th. (also beinahe volle 10 At.) Wasser an. Dagegen verwittert das kohlensaure Natron bei 14,4°, wenn sich der Dampfpunct bei 8,9° befindet. H. Wattson (*Phil. Mag. J.* 12, 130).

	Berechnung.		Bergman.	Berthollet.	Darcet.	Thomson.	Kirwan.
NaO	31,2	21,79	20	20,25	20,35	20,60	21,58
CO^2	22	15,36	16	12,15	16,04	14,16	14,42
10 HO	90	62,85	64	68,60	63,61	65,24	64,00
NaO,CO^2+10Aq	143,2	100,00	100	101,00	100,00	100,00	100,00

	Klaproth.	Bérard.	V. Rose.
NaO	22	23,33	24
CO^2	16	13,98	15
HO	62	62,69	61
	100	100,00	100

ζ. *Wässriges einfach-kohlensaures Natron.* — 1 Th. Salz *δ* löst sich in 1,56 Wasser von 17°, Thomson; 1 Th. Salz *ε* löst sich in 2 Th. kaltem, in viel weniger als 1 Th. heiſsem Wasser. Die bei 8° gesättigte Lösung hat 1,107 spec. Gew. Anthon.

Gehalt der Lösung an trocknem kohlensauren Natron bei 15° nach Tünnermann (*N. Tr.* 18, 2, 23).

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,1816	14,880	1,1308	11,160	1,0847	7,440	1,0410	3,720
1,1748	14,508	1,1261	10,788	1,0802	6,768	1,0368	3,348
1,1698	14,136	1,1214	10,416	1,0757	6,396	1,0327	2,976
1,1648	13,764	1,1167	10,044	1,0713	6,324	1,0286	2,504
1,1598	13,392	1,1120	9,672	1,0669	5,972	1,0245	2,232
1,1549	13,020	1,1074	9,300	1,0625	5,580	1,0204	1,850
1,1500	12,648	1,1028	8,928	1,0578	5,208	1,0163	1,488
1,1452	12,276	1,0982	8,556	1,0537	4,836	1,0121	1,116
1,1404	11,904	1,0937	8,184	1,0494	4,464	1,0081	0,744
1,1356	11,532	1,0892	7,812	1,0452	4,092	1,0040	0,372

b. *Anderthalb kohlensaures Natron.* — Findet sich natürlich bei Fessau als *Trona*, und bei Mexico als *Urao*. vgl. Rivero u. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 29, 110). — Krystallisirt, wenn man die wässrige Lösung des zweifach-kohlensauren Salzes einkocht und erkältet, Phillips, H. Rose, oder sie im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, Döbereiner (*Gilb.* 72, 215). — Aus einer heiſsen Lösung von 1fach- und 2fach-kohlensaurem Natron schieſsen beim Erkalten beide Salze für sich an; kocht man aber wässriges zweifach-kohlensaures Natron

rasch ein, so dass es nur einen Theil vom zweiten At. Kohlensäure verliert, oder erhitzt das krystallisirte Salz nicht über 200°, oder schmelzt krystallisirtes 1fach- und 2fach-kohlensaures Natron zu gleichen Atomen zusammen, und trocknet ein, so erhält man eine Masse, welche, im Keller einige Wochen der Luft dargeboten, unter Anziehen von Wasser völlig krystallisch wird, und Drusenräume mit glänzenden Krystallen von 1½-kohlensaurem Natron hält. R. Hermann (*J. pr. Chem.* 26, 312). — Uebergiefst man eine Lösung von 100 Gran trocknem einfach- und 152 Gran krystallisirtem zweifach-kohlensauren Natron in 4 Unzen Wasser mit 4 Unzen Weingeist, so erhält man nach mehreren Tagen an der Berührungsfläche feine durchsichtige, bei 22,5° an der Luft nicht verwitternde Nadeln von 1½saurem Salz, alkalisch reagirend, und auf dem Boden aufser einer Rinde von zweifach-saurem Salz grofse Krystalle des einfach-sauren. Winckler (*Repert.* 48, 215).

Das Xsystem der Trona ist 2 u. 1gliedrig. (*Fig.* 93; u : u' = 47° 30'; i : f nach hinten = 103° 15'; i : u = 103° 45'; leicht spaltbar nach i, wenig nach u und f.) Farblos, durchsichtig oder durchscheinend, von 2,112 spec. Gew. Haidinger (*Pogg.* 5, 367). Das Urao durchscheinend, von blättrig strahligem Gefüge, und muschligem Bruche; alkalisch, nicht verwitternd. Rivero. — Die künstlichen Krystalle sind klein, von der Form der Trona, und luftbeständig. H. Rose. — Verliert sowohl beim Glühen, als beim mehrstündigen Kochen seiner wässrigen Lösung, H. Rose, ⅓ seiner Kohlensäure. Löst sich leichter in Wasser, als das zweifach-, schwerer, als das einfach-saure Salz. Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, gibt ein Krystallgemenge von einfach- und zweifach-saurem Salz. H. Rose (*Pogg.* 34, 160). — Die Lösung trübt nicht die von 1 Th. Bittersalz in 10 Th. Wasser. Schindler.

	Krystallisirt.		Klaproth. *Trona.*	Boussingault. *Urao.*	Philips. *künstl.*
2 NaO	62,4	40,15	37,0	41,22	78,2
3 CO^2	66	42,47	38,0	39,00	
3 HO	27	17,38	22,5	18,80	21,8
Schwefelsaures Natron	»	»	2,5	»	»
Unreinigkeiten	»	»	»	0,98	»
2 NaO, 3 CO^2 + 3 Aq	155,4	100,00	100,0	100,00	100,0

	Winckler. *künstl.*	Hermann. *künstl.*
NaO	41,13	40,00
CO^2	43,31	43,06
HO	15,56	16,94
	100,00	100,00

c. *Zweifach-kohlensaures Natron.* — Findet sich in den alkalischen Mineralwassern und sparsam in manchem Quellwasser.

Darstellung. Wie die des zweifach-kohlensauren Kali's nach den Weisen 1, 2, 3 und 4.

Zu 1. Man wendet die Lösung von 1 Th. einfach-kohlensaurem Natron in 2 Th. Wasser an.

Zu 2. An der warmen Luft (von 37°, SCHINDLER) zu einem lockeren Pulver verwittertes einfach-kohlensaures Natron (welches wenigstens noch 1 At. Wasser hält) wird dem Strom von kohlensaurem Gas dargeboten. Die Absorption erfolgt äufserst rasch, unter starker Wärmeentwicklung, die bis zum Schmelzen der Masse geht. KREUZBURG (*Kastn. Arch.* 16, 223; 17, 253). — Man kann das verwitterte Salz in mit Papier bedeckten Sieben über die Oeffnung des Branntwein-Gährbottichs stellen, aus welcher die Kohlensäure hervordringt; das Salz wird täglich zerrieben und ist in 8 Tagen gesättigt. MÜHLENBROOK (*Repert.* 64, 42). — BERZELIUS (*Pogg.* 16, 434) verbreitet ein inniges Gemenge von 1 Th. 10fach-gewässertem und 3 Th. trocknem kohlensauren Natron auf Schüsseln, die aus, mit Leinwand überspannten Eisenringen bestehen, setzt diese über einander in einen Cylinder aus Weifsblech, durch dessen untere Oeffnung die Kohlensäure eintritt, während an die obere eine ausgedrückte Blase gebunden ist. Das Salz wird mit kaltem Wasser übergossen und umgerührt, welches das etwa noch beigemengte einfachsaure Salz auszieht; nach 12 St. giefst man ab und trocknet das Ungelöste. — MOHR (*Ann. Pharm.* 19, 15; 29, 268) füllt ein inniges Gemenge von gleichen Theilen 10fach-gewässertem und trocknem einfach-kohlensauren Natron in eine lange weite Glasröhre und leitet kohlensaures Gas hindurch; die Masse erhitzt sich, von der Seite anfangend, an welcher das Gas zuströmt, allmälig heftig, bis zum andern Ende, so dass man abkühlen muss, und ist in 2 Stunden völlig gesättigt, so dass sie keiner Reinigung bedarf. Oder er bringt das Gemenge in ein Gefäfs, oben so weit, wie unten, damit die zu einem trockenen Kuchen gestehende Masse herausgenommen werden könne, verschliefst es, nachdem durch einen raschen Strom von Kohlensäure die Luft ausgetrieben ist, luftdicht, und leitet aus seiner Gasentwicklungs-Glocke fortwährend das Gas hinzu, welches anfangs langsamer, aber, so wie sich die Masse hierbei erhitzt, äufserst rasch verschluckt wird. — Auch kann man die Krystalle des 10fach-gewässerten Salzes der Kohlensäure darbieten; sie bedecken sich mit einer weifsen Rinde und lassen das überschüssige Krystallwasser ausfliefsen. SCHÄFFER (*Br. Arch.* 25, 251). So erhält man eine lockere, zerreibliche Masse, noch die alte Gestalt besitzend, welche aber noch durch Pulvern und wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser vom anhängenden einfach-sauren Salze befreit und dann bei mäfsiger Wärme getrocknet werden muss. R. SMITH, P. BOULLAY (*J. Pharm.* 16, 118 u. 123). — Nach dem Auswaschen muss das Salz schnell getrocknet werden, weil es, längere Zeit im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, Kohlensäure verliert; oder man trocknet es bei 37° und setzt es nochmals der Kohlensäure aus. SCHINDLER.

Zu 3. Man reibt das Pulver von 3 bis 4 Th. 10fach-gewässertem einfach-kohlensauren Natron mit 1 Th. käuflichem kohlensauren Ammoniak genau zusammen, stellt den erhaltenen Brei, welcher Ammoniak ausdünstet, 24 Stunden hin, und setzt ihn dann auf Fliefspapier oder reinen Backsteinen der Sonne aus. Mit dem Wasser verflüchtigt sich die letzte Spur Ammoniak, und es bleibt zweifach-kohlensaures Natron als eine kreideartige Masse. SCHÄFFER. — Da hierbei das Ammoniak verloren geht, und seine Entwicklung in verschlossenen Gefäfsen wegen der zu grofsen Wassermenge schwierig erfolgt (bei 75° entweicht das kohlensaure Ammoniak unzersetzt, SCHINDLER), so mengt SCHOY (*N. Br. Arch.* 2, 137) das feine Pulver von 50 Th. trocknem kohlensauren Natron, 15 Th. 10fach-gewässertem kohlensauren Natron und 41 Th. kohlensaurem Ammoniak genau, und erhitzt es in einem Destillirkolben im Wasserbade. Die ersten $^9/_{12}$ Th. des Ammoniaks entweichen leicht, die folgenden $^2/_{12}$ schwieriger, und das letzte $^1/_{12}$ wird durch Aussetzen der Masse an die Luft entfernt. — Nach SCHINDLER gibt das Gemeng von 3 Th. einfach-gewässertem kohlensauren Natron und 2 Th. kohlen-

saurem Ammoniak, der Luft bei 25 bis 30° dargeboten, reines zweifach-saures Salz; aber bei 75° entwickelt es kohlensaures Ammoniak und lässt einfach-kohlensaures Natron. Auch ist das erhaltene Salz nicht schön weifs, wegen der brenzlichen Theile im kohlensauren Ammoniak. — Hoff (*Repert.* 25, 396) erhitzt die gesättigte Lösung von 4 Th. 10fach-gewässertem einfach-kohlensauren Natron nach dem Zusatz von 1 Th. kohlensaurem Ammoniak in einer Schale, bis aller Geruch nach Ammoniak aufhört, filtrirt heifs, und lässt krystallisiren. — 8 Th. 10fach-gewässertes Salz, in 16 Wasser gelöst, mit 3 Th. kohlensaurem Ammoniak im Wasserbade abgedampft und erkältet, liefern 4 Th. krystallisirtes 2fach-saures Salz. Winckler (*Mag. Pharm.* 19, 15). — Verdunstet man die Lösung von kohlensaurem Natron und selbst überschüssigem kohlensauren Ammoniak bei 25 bis 30° an der Luft, so entweicht letzteres Salz und lässt einfach-kohlensaures Natron zurück; erhitzt man das Gemisch in einer Retorte, so geht zuerst einfach-kohlensaures Ammoniak über, und später sublimirt sich anderthalb-saures. Schindler.

Zu 4. Planiava (*Kastn. Arch.* 9, 332) *bringt die Lösung von 286,4 Th. (2 At.) 10fach-gewässertem einfach-kohlensauren Natron in der doppelten Menge warmem Wasser in eine Flasche, verschliefst diese fest mit einem Stöpsel, durch welchen eine sich in eine sehr feine Spitze* endigende, und 1 Zoll in die Lösung tauchende Trichterröhre geht, lässt durch diese, ohne alles Schütteln, 49 Th. (1 At.) Vitriolöl langsam hinzufliefsen, giefst die Flüssigkeit nach mehrtägigem ruhigen Stehen von den gebildeten Krystallen ab, wäscht diese mit kaltem Wasser und trocknet sie zwischen Fliefspapier. — Der Kolben sei zu ⅔ mit der Lösung gefüllt; die Trichterröhre gehe bis auf den Boden; wenn die in der Wärme bereitete Lösung nur noch 50° zeigt, giefse man das Vitriolöl in die Röhre; je feiner die Spitze, je langsamer das Vitriolöl hinzufliefst, desto schöner werden die Krystalle; alles Schütteln ist nachtheilig, indem dadurch die Kohlensäure entwickelt wird. Schindler. — Auch durch Essigsäure lässt sich das Salz erhalten, und hier ist das *Schütteln* zulässig. Schindler (*Mag. Pharm* 33, 26).

Dass das Salz völlig mit Kohlensäure gesättigt sei, erkennt man daran, dass es Curcuma nicht röthet; dass es sehr verdünnte Sublimatlösung nicht fällt, und mit concentrirterer einen weifsen Niederschlag gibt, der in einigen Minuten röthlich, dann purpurroth wird; bei der geringsten Beimischung von einfach- oder anderthalb-kohlensaurem Natron ist der Niederschlag rothbraun, aber auch ein nicht gesättigtes Salz fällt Sublimat weifs, wenn es nach 3 bereitet und nicht völlig von kohlensaurem Ammoniak befreit ist. Schindler.

Nur in Verbindung mit Wasser bekannt.

Geschoben 4seitige Tafeln; von noch etwas alkalischem Geschmack, Curcuma und Lackmus nicht verändernd, Fernambuk und geröthetes Lackmus blau, und Veilchensaft grün färbend. V. Rose.

	Berechnung.		Stromeyer.	R. Smith.	Berzel.	Schindler
NaO	31,2	37,05	37,06	37,82	89,26	89,31
$2CO^2$	44	52,26	52,20	52,00		
HO	9	10,69	10,74	10,18	10,74	10,69
$NaO,2CO^2+Aq$	84,2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	V. Rose.	Berthollet.	Bérard.
NaO	37	31,75	29,85
CO^2	49	44,40	49,95
HO	14	23,85	20,20
	100	100,00	100,00

Die Krystalle verlieren beim Glühen ihr Wasser mit der Hälfte ihrer Kohlensäure. Der Verlust beträgt 36,8 Procent. H. Rose.

— Sie bleiben an trockner Luft unverändert, aber an feuchter Luft werden sie allmälig trübe, dann undurchsichtig und alkalisch; das gepulverte Salz zersetzt sich schneller, und ist in 1 Jahr an der Luft in anderthalb-saures Salz verwandelt. Mit etwas Wasser übergossen, verliert das Salz an der Luft noch unter 0°, aber um so schneller, je höher die Temperatur, Kohlensäure, bis es in einfach-saures verwandelt ist, und sich als solches in Wasser gelöst hat. Die Lösung des Salzes in 14 Th. Wasser dagegen hält sich an der Luft unverändert. SCHINDLER. Die wässrige Lösung entwickelt im Vacuum über Vitriolöl fortwährend Kohlensäure, doch weniger heftig, als die des zweifach-kohlensauren Kali's, und verliert 13,94 Procent, also ungefähr ¼ sämmtlicher Kohlensäure. Verdunstet man die Lösung in einer Luft haltenden Glocke über Vitriolöl und Kalihydrat, löst den Rückstand in Wasser, und verdunstet wieder, so *bleibt* fast reines einfach-saures Salz. Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung entweichen von den 52,2 Proc. Kohlensäure des Salzes 20,46, und bei noch längerem Kochen würde einfach-saures Salz bleiben. H. ROSE (*Pogg.* 34, 158). Längere Zeit bis zu 75° erhitzt, verliert die Lösung blofs ¼ ihrer Kohlensäure. R. PHILLIPS. — Das Salz löst sich nach V. ROSE (*Scher. J.* 6, 52), in 13, nach BERTHOLLET (*N Gehl.* 3, 252) in 8 Th. kaltem Wasser.

Natrium und Boron.

Boraxsaures Natron. — a. *Zweidrittel.* — 1 At. Borax, mit überschüssigem einfach-kohlensauren Natron geglüht, treibt 2 At. Kohlensäure aus. ARFVEDSON.

b. *Einfach.* — Das wässrige Gemisch von Borax und einfach-kohlensaurem Natron entwickelt beim Kochen Kohlensäure. — Man glüht das Gemenge von 190,8 Th. (1 At.) krystallisirtem Borax und 53,2 Th. (1 At.) trocknem einfach-kohlensauren Natron bis zum Schmelzpunct des Silbers. Die Masse bläht sich anfangs stark auf; hat dieses aufgehört, so drückt man sie zusammen und glüht noch stark, wobei sie nicht schmilzt. — Die erkaltete Masse schmeckt ätzend alkalisch und löst sich leicht in Wasser unter Wärmeentwicklung.

Verbindungen mit Wasser.

α. *Sechsfach-gewässertes.* — Man lässt das 8fach-gewässerte Salz nach dem Schmelzen in seinem Krystallwasser bei 0° erkalten, wo α unter Abscheidung von wenig Mutterlauge in undeutlichen Krystallen anschiefst.

β. *Achtfach-gewässertes.* — Die Lösung des trocknen Salzes in heifsem Wasser (bei zu wenig Wasser erfolgt das Krystallisiren schwieriger) gibt bei langsamem Abkühlen in einem verschlossenen Gefäfse grofse schiefe rhombische Säulen. Winkel der Seitenkanten ungefähr 130° und 70°; Winkel der schiefen

Endfläche auf die Seitenkanten ungefähr eben so grofs. — Die Krystalle schmelzen bei 57° in ihrem Krystallwasser, und die geschmolzene Masse lässt erst nach längerem Erkälten auf 0° die Krystalle von *α* anschiefsen; wird sie stärker erhitzt, so kocht sie, gesteht dann, und schwillt noch stärker auf, als Borax, zu einer leicht zerreiblichen schaumigen Masse, die aus der Luft schnell Kohlensäure anzieht. Auch die Krystalle beschlagen sich an der Luft und verwandeln sich allmälig in ein Gemeng von Borax und von kohlensaurem Natron. Eben so die Lösung; aber beim Kochen derselben wird die Kohlensäure allmälig wieder ausgetrieben. Berzelius (*Pogg.* 34, 566).

	Berechnung.			Berechnung.		Berzelius.
NaO	31,2	47,27	NaO,BO^3	66	55	55,15
BO^3	34,8	52,73	6HO	54	45	44,85
NaO,BO^3	66	100,00	*α*	120	100	100,00

	Berechnung.		Berzelius.
NaO,BO^3	66	47,83	47,99
8HO	72	52,17	52,01
β	138	100,00	100,00

c. *Zweifach.* — *Borax, Borax veneta,* Plinius's *Chrysocolla.* — Findet sich im 10fach-gewässerten Zustande als *Tinkal* oder *roher Borax* in Asien. — Dieser wird vorzüglich durch Auflösen in Wasser, Filtriren und langsames Krystallisiren von den erdigen Unreinigkeiten und dem gröfsten Theile der anhängenden fettigen oder seifenartigen Materie in Europa gereinigt. Auch wird er neuerdings aus der Toskanischen Boraxsäure und aus kohlensaurem Natron, im Verhältniss von 10 Th. Säure auf 12 krystallisirtes kohlensaures Natron, die man in heifsem Wasser löst, zusammengesetzt. Der käufliche Borax ist durch nochmaliges Krystallisiren zu reinigen; durch Schmelzen erhält man ihn in wasserfreiem Zustande als wasserhelles sprödes Glas, *Boraxglas,* in der Glühhitze schmelzend. Das Boraxglas löst im geschmolzenen Zustande viele Metalloxyde und dient daher zu Löthrohrversuchen, zum Löthen, zur Glasbereitung und als Flussmittel bei Schmelzprocessen. Das Salz schmeckt zusammenziehend, etwas alkalisch; reagirt schwach alkalisch auf Pflanzenfarben. An der Luft wird das Glas durch Anziehen von wenig Wasser undurchsichtig. — Mit Kohlenpulver gemengt, dem Knallgasgebläse ausgesetzt, kocht es unter Entwicklung eines weifsen Rauchs, und verwandelt sich in eine schwarze Substanz, die an der Luft weifs wird. Clarke.

	Berechnung.		Berzelius.	Arfvedson. Vers. 1.	Arfvedson. Vers. 2.	Soubeiran
NaO	31,2	30,95	30,827	30,8	31,4	31,416
$2BO^3$	69,6	69,05	69,173	69,2	68,6	67,584
$NaO,2BO^3$	100,8	100,00	100,000	100,0	100,0	100,000

Bildet mit Wasser: *α. Fünffach-gewässertes zweifach-boraxsaures Natron.* — *Oktaedrischer Borax.* Zuerst von Buron,

dann von PAYEN erhalten. — Man löst in Wasser von 100° so viel Borax, dass die Lösung 1,246 spec. Gew. oder 30° Bm. zeigt, und lässt langsam abkühlen. Bei 79° beginnt die Bildung der Oktaeder und dauert fort bis 56°; unter dieser Temperatur fängt gewöhnlicher Borax zu krystallisiren an. PAYEN. Eine Lösung von 1,17 spec. Gew. gibt beim Abkühlen blofs gewöhnlichen Borax. PAYEN. Kocht man die Lösung einige Stunden, so scheint sie beim Abkühlen mehr oktaedrischen Borax zu liefern, selbst noch unter 56°. BURON, SOUBEIRAN u. PELLERIN (*J. Pharm.* 14, 170). — Regelmäfsige Oktaeder, von 1,815 spec. Gew., härter, als gewöhnlicher Borax, von glänzendem muschligen Bruch; springt nicht bei Temperaturwechsel. Wird an feuchter Luft durch Aufnahme von Wasser undurchsichtig.

	Berechnung.		PAYEN.
$NaO,2BO^3$	100,8	69,14	69,36
5HO	45	30,86	30,64
Oktaedrischer Borax	145,8	100,00	100,00

β. *Zehnfach-gewässertes.* — *Gewöhnlicher Borax.* Schiefst aus der minder gesättigten Lösung unter 56° an. Geglühter Borax, im gepulverten Zustande Monate lang der feuchten Luft dargeboten, scheint vollständig in 10fach-gewässertes Salz überzugehen. v. BLÜCHER. — Grofse durchsichtige schiefe rectanguläre Säulen des 2 u. 1gliedrigen Systems. *Fig.* 103, 104, 105; i : t = 106° 7′; i : m = 90°; u' : u = 91° 50′; u : t = 134° 5′; u : m = 135° 55′. HAUY. — Spec. Gew. 1,74 KIRWAN, PAYEN, 1,757 WATTSON. — Zerspringt bei raschem Erwärmen. — Verwittert an trockner Luft nur oberflächlich, und wird trübe. Bläht sich im Feuer unter Verlust des Wassers zu einer schwammigen Masse auf, *calcinirter Borax, Borax usta,* die in der Glühhitze zu Boraxglas zusammenfliefst. — Löst sich in 12 Th. kaltem Wasser, in 2 Th. kochendem.

	Berechnnng.		BERZELIUS.	KIRWAN.	BERGMAN.	L.GMELIN.	THOMSON.	PAYEN
NaO	31,2	16,35	16,31	17	17	17,8	39,3	53,05
$2BO^3$	69,6	36,48	36,59	34	39	35,6	13,5	
10HO	90	47,17	47,10	49	44	46,6	47,2	46,95
Gewöhnl. Borax	190,8	100,00	100,00	100	100	100,0	100,0	100,00

d. *Sechsfach?* — Die wässrige Lösung des Boraxes, so lange mit Boraxsäure versetzt, bis sie nicht mehr Curcuma röthet, liefert beim Abdampfen und Erkälten Tafeln, von kühlendem, salpeterähnlichen Geschmacke, neutral gegen Pflanzenfarben, im Feuer unter Aufblähen und Verlust von Wasser und etwas Boraxsäure zu einem klaren Glase schmelzend. — Die Krystalle halten nach TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 8) 30 Proc. Wasser. — Fügt man zu der wässrigen Lösung von 3 At. Borax 2 At. Schwefelsäure, so röthet das Gemisch Lackmus nicht (hier musste 6fach-boraxsaures Natron entstehen: $3(NaO,2BO^3) + 2SO^3 = NaO,6BO^3 + 2(NaO,SO^3)$; bei 1 At. Schwefelsäure weiter röthet die Flüssigkeit Lackmus schwach, durch die jetzt völlig in Freiheit gesetzte Boraxsäure; bei 1 Tropfen weiter lebhaft durch die überschüssige Schwefelsäure. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 218). vgl. (I, 148, unten).

Natrium und Phosphor.

A. *Phosphornatrium.* — Verhält sich nach Gay-Lussac u. Thénard wie Phosphorkalium. — Bleifarbig; verbrennt, an der Luft erhitzt, zu phosphorsaurem Natron. H. Davy. — Die sich beim Glühen des Natriums mit verglaster Phosphorsäure erzeugende Verbindung verhält sich nach Gay-Lussac u. Thénard wie die bei Anwendung des Kaliums erhaltene.

B. *Unterphosphorigsaures Natron.* — Man zersetzt unterphosphorigsauren Kalk durch kohlensaures Natron, und lässt die weingeistige Lösung im Vacuum verdunsten. — Perlglänzende, wie es scheint, rectanguläre Tafeln. — Entwickelt beim Glühen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Sehr zerfliefslich, doch etwas weniger als das Kalisalz. H. Rose. Löst sich auch *in absolutem Weingeist sehr leicht.* Dulong.

C. *Phosphorigsaures Natron.* — Würfelähnliche Rhomboeder, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. Dulong. — Wässriges kohlensaures Natron, durch reine phosphorige Säure neutralisirt und im Vacuum zur Syrupdicke verdunstet, liefert einige Krystalle, die beim Erhitzen Wasserstoffgas entwickeln. H. Rose (*Pogg.* 9, 28). — Fourcroy u. Vauquelin erhielten mit Pelletier's phosphoriger Säure und Natron geschoben 4seitige Säulen, quadratische Blätter und federähnliche Krystalle, von angenehm kühlendem Geschmack, welche 23,7 Natron, 16,3 phosphorige? Säure und 60 Wasser enthielten, verwitterten, beim Erhitzen eine gelbe Flamme zeigten, und sich in 2 Th. kaltem und fast eben soviel heifsem Wasser auflösten.

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Natron.* — 1 At. Phosphorsäure, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, oder mit überschüssigem kohlensauren Natron geglüht, nimmt 3 At. Natron auf, und bildet Salz a; aus wässrigem kohlensauren oder essigsauren Natron nimmt es nur 2 At. Natron auf und bildet nebst 1 At. basischem Wasser das Salz b; mit Kochsalz erhitzt, nimmt es blofs 1 At. Natron auf und bildet nebst 2 At. basischem Wasser das Salz c. Graham.

a. *Drittel.* — Von Thomson (*Ann. Phil.* 26, 381; auch *Pogg.* 6, 80) als phosphor-kohlensaures Natron beschrieben. — 1 At. halbphosphorsaures Natron, mit überschüssigem kohlensauren Natron geglüht, treibt 1 At. Kohlensäure aus, eignet sich also noch 1 At. Natron an. Mitscherlich. Das Salz entsteht auch, wenn man halb-pyrophosphorsaures Natron mit ätzendem oder kohlensaurem Natron glüht, oder blofs die gemischte Lösung zur Trockne abdampft, während blofses Kochen mit Natronlauge, selbst mehrstündiges, das pyrophosphorsaure Salz nicht verändert. Graham. — Durch Glühen des krystallisirten Salzes erhält man eine Masse, welche bei starker Glühhitze nicht schmilzt, aber beim Glühen in Glas, gleich freiem Natron, dieses angreift. Graham.

Krystallisirtes. — Man fügt zu einer concentrirten Lösung des gewöhnlichen halb-phosphorsauren Natrons we-

nigstens halb so viel Natron, in Wasser gelöst, wie es enthält, dampft die Flüssigkeit bis zur Bildung von Krystallhäuten ab, und lässt sie erkalten. Das Salz schiefst an, während die Mutterlauge fast blofs das etwa überschüssige Natron enthält. Man löst die davon befreiten Krystalle schnell in der doppelten Menge heifsen Wassers, filtrirt und lässt krystallisiren. Graham. — Gerade abgestumpfte, dünne 6seitige Säulen mit 2 stumpferen und 4 minder stumpfen Winkeln. Im trocknen Zustande luftbeständig. Graham. Von kühlendem, alkalischen Geschmacke. Thomson. Sie schmelzen bei 76,7°. Sie verlieren beim Glühen in einer Platinretorte (um die Kohlensäure abzuhalten) 55,19 Proc. Wasser; behalten aber noch beinah 1 Proc. Wasser zurück, welches sich gröfstentheils austreiben lässt, wenn man die Masse pulvert und wieder glüht; vollständig und leicht beim Glühen mit Bleioxyd, oder einfach-phosphorsaurem Natron, wo der Gesammtverlust 55,99 bis 56,05 Proc. beträgt. — Das in Wasser gelöste Salz geht an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure in halb-phosphorsaures oder in kohlensaures Natron über, so wie auch andere noch so schwache Säuren das dritte Atom Natron entziehen. Es entwickelt aus salpetersaurem Ammoniak das Ammoniak. Es gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von drittel-phosphorsaurem Silberoxyd, wobei die überstehende Flüssigkeit neutral erscheint. 1 Th. Krystalle löst sich bei 15,5° in 5,1 Th. Wasser. Graham.

Trocken.			Krystallisirt.			Graham.
3 NaO	93,6	56,73	3 NaO	93,6	24,57	24,70
cPO^5	71,4	43,27	cPO^5	71,4	18,74	18,60
			24 HO	216	56,69	56,03
3NaO, cPO^5	165	100,00	3NaO, cPO^5+24Aq	381	100,00	99,33

b. ***Halb.*** — *Phosphorsaures Natron* schlechtweg, *neutrales phosphorsaures Natron, Sal mirabile perlatum, Perlsalz.* — Findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harn. — Man fügt zu der aus Beinasche erhaltenen wässrigen Phosphorsäure (I, 579) in der Siedhitze so lange kohlensaures Natron, als dieses noch Aufbrausen bewirkt, filtrirt vom phosphorsauren Kalk und Bittererde ab, kocht ein, und lässt krystallisiren. Um es völlig von Kalk und Bittererde zu befreien, dampft man seine mit kohlensaurem Natron versetzte Lösung zur Trockne ab, löst auf, filtrirt und lässt krystallisiren. Berzelius. Der Phosphorsäure etwa beigemischte arsenige oder Arsen-Säure fällt vollständig mit dem Kalk nieder. Anthon (*Repert.* 59, 338). — Man kennt das Salz blofs in Verbindung mit Wasser.

α. Mit 1 At. basischem Wasser. — Man erhitzt das Salz β oder γ bis zu 300°, Clark, oder bringt es einige Tage ins Vacuum über Vitriolöl, v. Blücher. — Weifse Masse, von schwach salzigem, nicht unangenehmen Geschmacke, die Veilchenfarbe grünend. — Schmilzt in der

Glühhitze zu halb-pyrophosphorsaurem Natron unter Verlust von 6,26 Proc. Wasser. CLARK (*Schw.* 57, 428).

	Berechnung.		CLARK.
2NaO	62,4	43,7	
HO	9	6,3	6,26
cPO^5	71,4	50,0	
2NaO,HO,cPO^5	142,8	100,0	

β. Mit 1 At. basischem und 14 At. Krystall-Wasser. — Schiefst an, wenn man die wässrige Lösung bei 33° verdunsten und krystallisiren lässt. — Die Krystalle haben dieselbe Form, wie die des 15fach-gewässerten arsensauren Natrons, verwittern nicht an der Luft, und verlieren bei ungefähr 300° 47,63 und in der Glühhitze noch 3,47 Proc. Wasser. CLARK (*Ed. J. of Sc.* 14, 311; auch *Schw.* 57, 444).

	Berechnung.		CLARK.
2NaO	62,4	23,21	48,90
cPO^5	71,4	26,56	
HO	9	3,35	3,47
14HO	126	46,88	47,63
2NaO,HO,cPO^5+14Aq	268,8	100,00	100,00

γ. Mit 1 At. basischem und 24 At. Krystall-Wasser. — Das phosphorsaure Natron der Pharmakopöen. — Man lässt die abgedampfte Lösung des Salzes in der Kälte krystallisiren. — Wasserhelle schief rhombische Säulen; Xsystem 2 u. 1-gliedrig. *Fig.* 96, 97, 98, 99, 100 u. a. i : t = 121° 30′; i : a = 148° 30′; i : *a* = 142° 9′; i : f nach hinten = 129° 12′; i : h nach hinten = 112° 5′; u : u¹ = 67° 50′; u : t = 123° 55′; u¹ : m = 146° 5′; *u* : *h* = 140° 58′. MITSCHERLICH. i : t = 121° 14′; i : f nach hinten = 129° 12′; i : h nach hinten = 112° 27′; u : u¹ = 67° 30′; u : t = 123° 45′; u¹ : m = 146° 15′. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 286). — Die Krystalle verwittern schnell an der Luft. Nach CLARK verwittern sie zwischen 11 und 17° zu Salz *β*. Nach GAY-LUSSAC verlieren sie in sehr trockner Luft 31,7 Proc., also etwas über die Hälfte des Wassers. Im Vacuum über Vitriolöl verlieren sie in 4 Tagen 59,84 Proc. (24 At.); hierauf im August der Luft dargeboten, ziehen sie wieder 34,61 Proc. (14 At.) an. v. BLÜCHER. — Sie schmelzen bei gelinder Wärme und verlieren bei ungefähr 300° 60,03 Proc. Wasser, dann in der Glühhitze unter Umwandlung in geschmolzenes halb-pyrophosphorsaures Natron noch 2,49 Proc. CLARK. Das Salz, bis zum Schmelzen erhitzt, bleibt nach dem Erkalten lange flüssig, wird dann syrupartig, und gesteht endlich zu einer seidenglänzenden strahligen Masse. MARX.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron.			THÉNARD.	BERZELIUS.	CLARK.	GRAHAM.	MALAGUTI.	LONGCHAMP
2NaO	62,4	17,39	17	17,67	37,48	37,1	16,71	
cPO^5	71,4	19,90	15	20,33			18,80	18,78
HO	9	2,51	66	62,00	2,49	62,9	64,25	
24HO	216	60,20			60,03			
b, γ.	358,8	100,00	100	100,00	100,00	100,0	99,76	

Das Salz ist nach CLARK und GRAHAM: 2NaO, HO, cPO^5 + 24Aq; nach MALAGUTI (*Compt. rend.* 15, 229; auch *J. pr. Chem.* 27, 51): 2NaO, HO, cPO^5 + 26Aq. CLARK hatte seine Krystalle vor der Analyse

zwischen Fliefspapier verkleinert und von anhängender Mutterlauge befreit. vgl. Longchamp (*Compt. rend.* 15, 65; auch *J. pr. Chem.* 27, 46).

δ. *Lösung*. Das Salz γ löst sich in 4 Th. kaltem, in 2 Th. heifsem Wasser. Die Lösung vermag viel kohlensaures Gas zu verschlucken, braust dann mit stärkeren Säuren, und röthet ein wenig Lackmus, doch viel schwächer, als wässrige Kohlensäure. Pagenstecher (*Repert.* 72, 318). Die Lösung, 3 Wochen lang in Glasgefäfsen gekocht, greift sie ein wenig an, und liefert beim Abdampfen seidenglänzende Blättchen, die aber die Zusammensetzung des Salzes γ haben, und beim Umkrystallisiren die gewöhnlichen Krystalle desselben liefern. Graham (*Pogg.* 32, 54). — Die Lösung fällt aus salpetersaurem Silberoxyd drittelphosphorsaures Silberoxyd unter Freiwerden von ⅓ der Salpetersäure. Clark.

c. *Einfach*. — Meistens als *saures Salz* bezeichnet. — Man fügt zu der Lösung von b so lange Phosphorsäure, bis das Gemisch nicht mehr den salzsauren Baryt fällt, dampft dieses bis auf einen kleinen Punct ab, und überlässt es zum Krystallisiren einige Tage sich selbst. Mitscherlich. — Mischt man so viel Phosphorsäure zu wässrigem Natron, dass die Flüssigkeit weder sauer, noch alkalisch reagirt, so krystallisirt daraus zuerst alkalisch reagirendes halb-, dann sauer reagirendes einfach-phosphorsaures Natron; mischt man das Natron mit überschüssiger Phosphorsäure, so lässt sich der Ueberschuss über 1 At. durch Weingeist entziehen, und es setzt sich das einfach-saure Salz als eine Flüssigkeit nieder, welche nach einiger Zeit krystallisch gesteht. Berzelius.

Krystallisirt, immer in Verbindung mit derselben Menge von Wasser, nach 2, wegen der Winkelverhältnisse nicht wohl auf einander zurückführbaren, Weisen, die beide dem 2 u. 2gliedrigen Xsystem angehören. 1) Gewöhnliche Art; Grundform eine gerade rhombische Säule: *Fig.* 61, 62, 63 u. a. Gestalten. $u^1 : u = 93^\circ\ 54'$; $p : u = 90^\circ$; $p : a = 125^\circ\ 25\frac{1}{2}'$; $p : y = 134^\circ\ 18'$ u. s. w. — 2) Zweite Art, die auch den Krystallen des doppelt-arsensauren Natrons zukommt; Grundform ein Rectangulär-Oktaeder: *Fig.* 54 (nie für sich vorkommend), 64 u. a. $u : u^1 = 78^\circ\ 30'$; $i : i = 126^\circ\ 53'$; $i : ii = 161^\circ\ 34'$; $a : u = 128^\circ\ 18'$; $i : u = 106^\circ\ 26'$ u. s. f. Mitscherlich. Bei schnellem Krystallisiren schuppige Krystalle. Röthet Lackmus. — Die Krystalle verlieren von ihren 4 At. Wasser bei 100° 2 At. Krystallwasser und behalten 2 At. basisches. Von diesem entweicht zwischen 190 und 204° das eine Atom, unter Rücklassung von einfach-pyrophosphorsaurem Natron, und zwischen 204 und 244° das letzte fast vollständig, während metaphosphorsaures Natron a bleibt; dieses verwandelt sich dicht unter der Glühhitze in metaphosphorsaures Natron b und in der Glühhitze in metaphosphorsaures Natron c. Bei raschem Erhitzen bis zu 204° kommen die Krystalle in eine halbe Schmelzung, verlieren unter Sieden 3 At. Wasser und werden zu einfach-pyrophosphorsaurem Natron. Graham. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist. — Die Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd gelb, als drittel-

saures Salz, jedoch unvollständig, wenn nicht die freiwerdende Salpetersäure durch Ammoniak neutralisirt wird. Graham.

Bei 100° getrocknet.			Graham.
NaO	31,2	25,87	84,7
cPO⁵	71,4	59,20	
2HO	18	14,93	15,3
NaO,2HO,cPO⁵	120,6	100,00	100,0

Krystallisirt.			Mitscherlich, Graham.
NaO	31,2	22,51	73,76
cPO⁵	71,4	51,52	
4HO	36	25,97	26,24
NaO,2HO,cPO⁵+2Aq	138,6	100,00	100,00

E. *Pyrophosphorsaures Natron.* — a. *Halb.* — Wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Glühen des gewöhnlichen halb-phosphorsauren Natrons D, b. Schmilzt in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glas, welches beim Erkalten zu einer weifsen undurchsichtigen eckigen Masse krystallisirt. Reagirt, in Wasser gelöst, alkalisch. Clark. Liefert, mit der doppelten Kohlenmenge heftig geglüht, Phosphor. Saussure. [Trägt hierzu die Kieselerde der Retorte bei?].

Das trockne Salz, in heifsem Wasser gelöst, liefert beim Erkalten Krystalle, 10 At. Wasser haltend. Clark. Auch ziehen 100 Th. desselben an der Luft in einigen Wochen 66,8 Th. (10 At.) Wasser an, dann nichts mehr, die im Vacuum über Vitriolöl wieder entweichen. v. Blücher (*Pogg.* 50, 542). — Xform 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 89. i : m = 111° 48′; i : a = 119° 36′; i : f nach hinten = 118° 22′; i : *a* = 123° 33′; i : h = 103° 24′; m : f = 109° 50′; m : a = 121° 43′; m : h = 107° 30′; m : *a*, über a = 101° 51′. Haidinger. — Die Krystalle verlieren ihr Wasser noch unter der Glühhitze bis auf eine Spur. Clark.

Das Salz löst sich weniger leicht in Wasser, als das gewöhnliche halb-phosphorsaure Natron. Die Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd weifs, ohne dass Salpetersäure frei wird. Clark (*Ed. J. of Sc.* 7, 298; auch *Schw.* 57, 421). Die in der Lösung enthaltene Pyrophosphorsäure wird nicht durch Kochen für sich, dagegen durch Kochen mit Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure schnell in gewöhnliche umgewandelt. Stromeyer (*Schw.* 58, 132). — Das Salz, mit Wasser 3 Wochen lang in Glaskolben gekocht, zerfrisst das Glas stark und verwandelt sich unter Aufnahme von Alkali in gewöhnliches drittel-phosphorsaures Natron. Graham.

Trocken.			Krystallisirt.			Clark
2NaO	62,4	46,64	2NaO	62,4	27,89	59,28
*b*PO⁵	71,4	53,36	*b*PO⁵	71,4	31,90	
			10HO	90	40,21	40,72
2NaO,*b*PO⁵	133,8	100,00	2NaO,*b*PO⁵+10Aq	223,8	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Man setzt das gewöhnliche einfach-phosphorsaure Natron, D, c, einige Stunden einer Hitze zwischen 190 und 204° aus, wobei es 3 At. Wasser ver-

liert, und 1 At. zurück behält, welches bei 235° noch nicht entweicht. — Die verwitterte Masse löst sich leicht in Wasser. Die Lösung reagirt sauer, und liefert beim Abdampfen keine Krystalle, sondern eine weifse zerreibliche Rinde. Sie fällt den salzsauren Baryt, und schlägt aus salpetersaurem Silberoxyd weifses pulvriges pyrophosphorsaures Silberoxyd nieder unter Freimachung der Hälfte der Salpetersäure. Bei Zusatz von Natronlauge liefert sie halb-pyrophosphorsaures Natron. Graham.

	Berechnung.		Graham.
NaO	31,2	27,95	91,98
bPO^5	71,4	63,98	
HO	9	8,07	8,02
NaO,HO,bPO^5	111,6	100,00	100,00

F. *Metaphosphorsaures Natron* — Je nach dem Hitzgrade, der bei seiner Bildung einwirkt, erscheint es in 3 verschiedenen Gestalten, welche bei gleicher Zusammensetzung (NaO,aPO^5) verschiedene Eigenschaften besitzen, wie wenn ein allmäliger Uebergang aus Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure statt fände.

a. *Schwach erhitztes.* — Erhält man das einfach-pyrophosphorsaure Natron E, b (oder das gewöhnliche einfach-phosphorsaure Natron) einige Tage zwischen 205 und 244°, so behält es von den 35,57 Proc. Wasser blofs noch 2,81, und nahe bei 315° blofs noch 0,38 Proc. zurück. Der Rückstand löst sich bis auf 7 bis 18 Proc. von zugleich gebildetem Salz b in Wasser. Die filtrirte Lösung ist neutral, und trocknet beim Abdampfen, ohne Krystalle zu geben, zu einer weifsen Rinde ein, welche, bei 100° getrocknet, 11,56 Proc. Wasser hält. Die Lösung fällt salzsauren Baryt, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd unter Freimachung von Salpetersäure, und geht bei der Behandlung mit Natronlauge in krystallisirendes halb-pyrophosphorsaures Natron über. Graham.

b. *Stärker erhitztes, unlösliches.* — Man erhitzt das Salz D, c oder E, b oder F, a einige Minuten lang nicht ganz bis zum Glühen. Bei langsamem Erhitzen erhält man ein dichtes, schweres Pulver, bei raschem, wodurch das Salz geschmolzen wird, eine harte schlackige Masse. Beide verhalten sich gleich; ihr Pulver löst sich auch in längerer Zeit fast gar nicht in kochendem Wasser. Säuren sind ohne Wirkung darauf, und wässrige Alkalien entziehen bei längerer Digestion nur einen Theil der Phosphorsäure. Graham. Diese tritt als gewöhnliche an das Alkali. Liebig.

c. *Geglühtes.* — Gewöhnliches einfach-phosphorsaures Natron, bis zum Glühen erhitzt, geräth in Fluss, ohne das Glas anzugreifen, und gibt beim Erkalten ein wasserhelles

Glas von süfslichem, nicht saurem Geschmack, Lackmus röthend, an der Luft zerfliefsend, in Wasser ohne Wärmeentwicklung löslich. PROUST. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Die saure Reaction der Lösung ist so schwach, dass 4,3 Th. trocknes kohlensaures Natron, zu der Lösung von 100 Th. des geschmolzenen Salzes gefügt, ihr schon eine alkalische Reaction ertheilen. Die Lösung, bei 38° an der Luft verdunstet, wird klebrig und trocknet endlich zu einem durchsichtigen Gummi ein. Dieses, im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, hält auf 102,6 Th. (1 At.) Salz 11,14 (1,23 At.) Wasser. Bei 204° einige Tage getrocknet, hält es zwar nur noch 8,44 Th. (also nicht ganz 1 At.) Wasser, *zeigt sich aber in einfach-pyrophosphorsaures Natron verwandelt. Die Lösung des geglühten Salzes ändert sich nicht bei längerem Aufbewahren, selbst nicht beim Kochen mit Natron*; aber bei völligem Einkochen damit und stärkerem Erhitzen des Rückstandes im Sandbad entsteht gewöhnliches drittel-phosphorsaures Natron. GRAHAM (*Pogg.* 32, 56).

Natrium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefel-Natrium.* — Natrium und Schwefel vereinigen sich bei dem Erwärmen unter lebhafter Feuerentwicklung. H. DAVY; GAY-LUSSAC u. THÉNARD (auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, WINKELBLECH). — 1. Durch *Glühen* von schwefelsaurem Natron mit Kohle erhält man eine fleischrothe, *durchscheinende*, in der Glühhitze verdampfbare Masse, welche, an der Luft erhitzt, allmälig zu schwefelsaurem Natron verbrennt, und sich in Wasser unter Erhitzung auflöst. BERTHIER. Nach GAY-LUSSAC bleibt hier, selbst bei heftiger Glühhitze, $\frac{1}{6,7}$ des Natrons unreducirt, so dass das reducirte Natrium mit etwas mehr als 1 At. Schwefel verbunden ist. — 2. Trocknes Hydrothiongas, über grobzerstofsenes Natronhydrat geleitet, wird reichlich absorbirt unter Bildung einer fleischrothen Masse und unter einer Wärmeentwicklung, die über 100° geht, wodurch das gebildete Wasser und das des Hydrats zum Theil verdampft wird. KIRCHER (*Ann. Pharm.* 31, 339). — Im schmelzenden Zustande greift das Schwefelnatrium das Glas an und färbt sich gelb. BERZELIUS.

Durch Auflösen des Einfach-Schwefelnatriums in Wasser oder durch halbe Sättigung der Natronlauge mit Hydrothion (II, 31, oben) erhält man eine farblose Lösung von Einfach-Schwefelnatrium oder *Einfach-Hydrothion-Natron,* welche, bei abgehaltener Luft abgedampft und erkältet, farblose Krystalle liefert; lange rectanguläre, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen, VAUQUELIN, BERZELIUS, Oktaeder VAUQUELIN, KIRCHER. L'HERMINA (*J. polytechn.* 11, 337) erhielt schiefe rhombische Säulen, *Fig.* 85, ohne *a*- und f-Flächen; i : Kante zwischen u' und u

= 104°; u' : u = 110°; u' : t = 125°. Die Verbindung schmeckt zuerst etwas hepatisch, dann ätzend alkalisch und sehr bitter, und röthet Curcuma. Berzelius. In einer Retorte geschmolzen, verwandeln sich die Krystalle unter Entwicklung von Wasser in trocknes Einfach-Schwefelnatrium. An der Luft werden sie feucht, ohne zu zerfliefsen, und verwandeln sich in schwefelsaures Natron. Berzelius. Die wässrige Lösung gibt an der Luft zur Hälfte unterschwefligsaures, und zur Hälfte 6fach-gewässertes kohlensaures Natron. Mitscherlich (*Pogg.* 8, 441). — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist, der es daher aus der concentrirten wässrigen Lösung zum Theil fällt. Berzelius (*Pogg.* 6, 437).

	Oktaeder.		Kircher.	Oder:		
Na	23,2	19,30	19,30	NaO	31,2	25,96
S	16	13,31	13,85	HS	17	14,14
9HO	81	67,39	67,10	8HO	72	59,90
NaS, 9Aq	120,2	100,00	100,25	NaO, HS+8Aq	120,2	100,00

B. *Hydrothion-Schwefelnatrium.* — Natrium, in Hydrothion-Gas erhitzt, nimmt unter Feuerentwicklung den Schwefel aus soviel Maafsen desselben auf, als das Natrium Wasserstoffgas mit Wasser entwickelt haben würde; aufserdem absorbirt es noch ⅓ von diesem Volum unzersetztes Hydrothiongas. Die Verbindung entwickelt mit wässrigen Säuren ⁴⁄₃ soviel Hydrothiongas, als das angewandte Natrium Wasserstoffgas entwickelt haben würde. Gay-Lussac u. Thénard. Die Verbindung bestände demnach aus 3 At. *Natrium* auf 4 Schwefel und 1 Wasserstoff; wahrscheinlicher aus 1 At. *Natrium*, 2 Schwefel und 1 Wasserstoff.

Sättigt man Natronlauge mit Hydrothiongas, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, als *wässriges Hydrothion-Schwefelnatrium* oder als *Zweifach-Hydrothion-Natron* zu betrachten. Sie liefert farblose, zerfliefsliche, auch in Weingeist lösliche Krystalle. Berzelius. Sie liefert keine Krystalle. Beim Kochen verliert sie die Hälfte des Hydrothions, worauf beim Erkalten gewässertes Einfach-Schwefelnatrium anschiefst. Guéranger (*J. Chim. med.* 15, 49).

Das Natrium ist auch mit mehr als 1 At. Schwefel verbindbar, und zwar wahrscheinlich, wie beim Kalium, höchstens mit 5. Beim Glühen von trocknem kohlensauren Natron mit gleichviel Schwefel erhält man eine *Natronschwefelleber*, welche, den Versuchen von Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 6, 32) zufolge, als ein Gemenge von schwefelsaurem Natron mit Vierfach-Schwefelnatrium zu betrachten sein möchte. Die Masse, mit sehr entwässertem Weingeist behandelt, löste sich mit Zurücklassung von schwefelsaurem Natron auf, und gab theils gelbe, undurchsichtige, büschelförmig vereinigte Nadeln, theils gelbe, durchsichtige Würfel.

Die wässrige Lösung des Mehrfach-Schwefelnatriums ist gelb, zeigt dieselben Verhältnisse, wie die des Mehrfach-Schwefelkaliums, und es lässt sich darin hydrothioniges Natron annehmen.

C. *Unterschwefligsaures Natron.* — 1. Man sättigt

kochende Natronlauge mit Schwefel und fügt diese zu einer ganz neutralen Lösung des schwefligsauren Natrons, bis das Gemisch deutlich gelb gefärbt erscheint. Man filtrirt, dampft ab und erkältet, und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren vom anhängenden Schwefelnatrium. A. Lenz (*Ann. Pharm.* 40, 94). — 2. Man leitet durch Natronlauge, welche in der Siedhitze mit Schwefel gesättigt wurde, so lange schwefligsaures Gas, bis eine filtrirte Probe nur noch blafsgelb, aber nicht ganz farblos erscheint, weil etwas Schwefelnatrium in der Flüssigkeit sich an der Luft vorzugsweise oxydirt und dadurch die zerstörende Wirkung der Luft auf das unterschwefligsaure Natron abhält, dampft das Filtrat rasch zur Syrupdicke ab, filtrirt nochmals, falls dies nöthig ist, schüttelt 1 Maafs der Flüssigkeit mit ½ Maafs Weingeist gut durcheinander, und stellt das Ganze in die Ruhe. Unter der gelben weingeistigen Schicht, welche das Schwefelnatrium enthält, schiefst aus der wässrigen das unterschwefligsaure Natron in grofsen farblosen Krystallen an. Capaun (*J. pr. Chem.* 21, 310). — 3. Man glüht 2 Th. trocknes schwefelsaures Natron mit 1 Th. Kohle, kocht die erkaltete Masse, welche Schwefelnatrium hält, mit Wasser und 1 Th. Schwefel, setzt das Filtrat, nachdem es hinreichend concentrirt wurde, in einer Schale der Luft aus, und reinigt die erhaltenen Krystalle vom beigemengten Schwefel durch Umkrystallisiren. Erfordert längere Zeit. Capaun. — 4. Man sättigt wässriges schwefligsaures Natron bei abgehaltener Luft mit Schwefel, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Die Flüssigkeit setzt schnell Schwefel ab, und liefert vorzüglich schwefelsaures Natron. Capaun.

Krystallisirt nach Mitscherlich (*Pogg.* 12, 140) aus der heifsen wässrigen Lösung ohne Krystallwasser; schiefst aus der minder concentrirten beim Abkühlen in grofsen wasserhellen schiefen Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems an. Ungefähr *Fig.* 87, aber zwischen den 2 u-Flächen noch 2 z-Flächen; i : Axe = 76° 2'; i : *a* = 165° 5'; i : t = 90°; *a* : t = 104° 55'; u' : t = 124° 15'; u : z = 164° 30'; z : z = 142° 24'. Prevostaye (*N. Ann. Chim. Phys.* 3, 353; *Compt. rend.* 13, 873). Die i-Fläche steht schief auf den *scharfen* Seitenkanten, welche abgestumpft sind. Rammelsberg. Geruchlos, schmeckt kühlend, hinterher bitter, schwach alkalisch und schweflig. Vauquelin (*Scher. J.* 8, 170). Reagirt nicht alkalisch; luftbeständig. Chaussier (*Scher. J.* 8, 470). — Das krystallisirte Salz schmilzt in der Hitze und bleibt nach dem Erkalten noch lange flüssig; bei vorsichtigem Erhitzen verliert es ohne Zersetzung 35,97 Proc. Wasser, Rammelsberg; bei stärkerem entwickelt es etwas Schwefel und lässt ein bräunliches Gemisch von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron. Vauquelin, Rammelsberg (*Pogg.* 56, 298). Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme. Chaussier. — Löst sich leicht in Wasser, nicht in Wein-

geist. — Die wässrige Lösung setzt in verschlossenen Gefäfsen so lange Schwefel ab, bis blofs schwefligsaures Natron übrig ist; bei Luftzutritt oxydirt sich das gelöste Salz unter Schwefelabsatz zu schwefelsaurem Natron. CAPAUN.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
NaO	31,2	25,12	24,96
S^2O^2	48	38,65	
5HO	45	36,23	35,97
NaO,S^2O^2+5Aq	124,2	100,00	

Die wässrige Lösung von 2 At. unterschwefligsaurem Natron löst 1 At. Iod ohne Färbung und ohne Störung der Neutralität auf, und hält jetzt 1 At. Iodnatrium und 1 At. einer Verbindung von 1 At. Natron mit einer neuen Säure des Schwefels (*Acide hyposulfurique bisulfuré*, etwa *Tief-Schwefelsäure?*), welche auf 4 At. Schwefel 5 Sauerstoff hält ($2(NaO,S^2O^2) + J = NaJ + NaO,S^4O^5$). Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz in niederfallenden Schwefel, entweichende schweflige Säure und gelöst bleibendes schwefelsaures Natron. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 15, 920).

D. *Schwefligsaures Natron.* — a. *Einfach.* — Wird wie das schwefligsaure Kali erhalten. Nur in Verbindung mit Wasser bekannt. — Wasserhelle, gedrückte 4seitige und 6seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft; von frischem, hintennach schwefligen Geschmack; geröthetes Lackmuspapier bläuend. — Enthält nach FOURCROY u. VAUQUELIN 18,8 Natron, 31,2 schweflige Säure und 50 Wasser. — Zerfällt an der Luft allmälig zu schwefelsaurem Natron. — Schmilzt im Feuer, verliert Wasser und Schwefel, und wird zu schwefelsaurem Natron mit überschüssiger Basis. — Löst sich in 4 Th. kaltem Wasser unter Kälteerzeugung, in weniger als gleichen Theilen kochendem Wasser auf. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 24, 264; auch *Crell Ann.* 1800, 2, 405). Ist bei 33° am löslichsten in Wasser, in heifserem weniger. MITSCHERLICH.

b. *Zweifach.* — Man sättigt wässriges kohlensaures Natron mit schwefligsaurem Gas Krystallisirbar; röthet nicht Lackmus. GAY-LUSSAC u. WELTER.

E. *Unterschwefelsaures Natron.* — Man fällt in der Siedhitze wässrigen unterschwefelsauren Baryt durch kohlensaures Natron, filtrirt und dampft ab. — Grofse wasserhelle Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 77, jedoch ohne t- und n-Flächen; i : a = 152° 54′; i : t = 121° 6′; a : a = 125° 18′; a : u = 130° 9′; u : u = 90° 38′; u : m = 135° 12′. Die Krystalle schmecken eigenthümlich, bitter, sind luftbeständig, verknistern gelinde beim Erhitzen, und lassen nach dem Glühen 58,24 Proc. schwefelsaures Natron. Sie lösen sich in 2,1 Th. Wasser von 16°, in 1,1 kochendem; die Auflösung erleidet durch Kochen keine Zersetzung. Nicht in Weingeist löslich. HEEREN (*Pogg.* 7, 76).

Krystallisirt; nach Heeren.

NaO	31,2	25,74
S^2O^5	72	59,41
2 HO	18	14,85
$NaO, S^2O^5 + 2Aq$	121,2	100,00

F. *Schwefelsaures Natron.* — a. *Einfach.* — *Glaubersalz, Sal mirabile Glauberi.* Findet sich im wasserfreien Zustande in der Sonnenwärme ausgewittert als *Thenardit,* im gewässerten im Seewasser, in Salzsoolen und vielen andern Mineralwassern. — 1. Durch Abdampfen und Erkälten gewisser Mineralwasser. — 2. Viele Salzsoolen, und Mutterlaugen des Kochsalzes geben in der Frostkälte Krystalle von Glaubersalz, sie mögen dieses gebildet enthalten, oder statt dessen Kochsalz und Bittersalz, die sich in der Kälte durch doppelte Affinität zersetzen (I, 127); auf diese Weise verhält sich auch die Mutterlauge des Seesalzes. Auch tritt vieler Pfannenstein, durch kaltes Wasser von Kochsalz befreit, an kochendes Glaubersalz ab. — 3. Man erhitzt Kochsalz mit Schwefelsäure und gewinnt dabei zugleich Salzsäure. — 4. Aus dem Rückstande von der Chlorbereitung mit Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein. Man glüht einen Theil des Rückstandes mit Kohle, zieht mit Wasser das erzeugte Schwefelnatrium aus, und fällt mit diesem aus der Lösung des ungeglühten Theils das Mangan. — 5. Man setzt die Lösung von Kochsalz und schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenoxyd der Frostkälte aus, bei welcher das Glaubersalz anschiefst, oder glüht das Gemisch, wobei sich das Chloreisen theils verflüchtigt, theils durch den Sauerstoff der Luft in Chlor und Eisenoxyd zersetzt. — 6. Nebenproduct bei der Bereitung des Salmiaks (I, 887), der Magnesia alba und bei der Amalgamation der Silbererze. — 7. Lässt sich aus mancher Glasgalle ausziehen, wenn natürliche oder künstliche Soda zur Glasbereitung angewandt wurde. — 8. Durch Auslaugen der Asche von *Tamarix gallica.*

Man erhält das Salz als wasserfreie Masse durch Verwitternlassen oder Glühen des 10fach-gewässerten, oder nach Faraday (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 223) in wasserfreien Krystallen durch Abdampfen der wässrigen Lösung noch ziemlich weit unter 100°, nach Mitscherlich noch bei 40°.

Das wasserfreie Salz erscheint in Krystallen des 2 u. 2gliedrigen Systems; rhombisches Oktaeder. *Fig.* 59, zum Theil noch mit i-Fläche (von t zum Scheitel). $a : a'' = 135° 41'$; $a : a' = 123° 43'$; $a' : a'' = 104° 18'$; $u' : u = 129° 21'$; $a' : t = 134° 19'$; $u : t = 125° 19\frac{1}{2}$; leicht spaltbar nach t und a. Mitscherlich (*Pogg.* 12, 138; 25, 301). Der Thenardit von Aranjuez hat dieselbe Gestalt; $u' : u$ ungefähr = 125°. Casaskca u. Cordier (*Ann. Chim. Phys.* 32, 308). Thomson (*Ann. Phil.* 28, 401) erhielt rhombische Oktaeder, bei welchen $a : a' = 75°$ und $a : a'' = 140°$. — Die Krystalle sind durchscheinend. Das geschmolzene Salz gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden krystallisch blättrigen

Masse. Spec. Gew. der Krystalle 2,73 Cordier, 2,645 Thomson; des nach dem Schmelzen erstarrten Salzes 2,6313 Karsten. Die Krystalle beschlagen sich an der Luft durch Anziehen von Wasser. Das Salz kommt bei starker Rothglühhitze in dünnen Fluss. Es schmeckt bitterlich salzig, und, im gewässerten Zustande versucht, zugleich kühlend. Es reagirt nach Morveau auf Fernambuk, nicht auf Curcuma, alkalisch. — Wird durch Glühen mit Kohle zu Einfach-Schwefelnatrium. Seine Lösung wird durch Kalkmilch nur unvollständig in Gyps und Natron zersetzt. Scheele (*Opusc.* 2, 170), Gren (*Crell Auswahl d. n. Entdeck.* 8, 111). Sie liefert mit Chlorkalium oder salpetersaurem Kali schwefelfelsaures Kali. Karsten. Salzsaures Gas wirkt nicht auf das trockne Salz; wässrige Salzsäure zersetzt es in Chlornatrium und 2fach-schwefelsaures Natron. Kane.

	Wasserfrei.		Berzelius.	Longchamp.	Kirwan.	Wenzel.	Dalton.	Bérard.
NaO	31,2	43,82	43,72	43,86	44	44,3	45,2	47,22
SO^3	40,0	56,18	56,28	56,14	56	55,7	54,8	52,78
NaO,SO^3	71,2	100,00	100,00	100,00	100	100,0	100,0	100,00

Verbindungen mit Wasser:

α. Achtfach-gewässertes. — Schiefst aus dem geschmolzenen 10fach-gewässerten Salze bei +12° an, Ziz; dessgl. aus einer Lösung desselben in ½ Th. Wasser bei +7° und darüber, wenn die Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäfse ruhig bleibt. Ziz, Faraday. vgl. (I, 11). — Doppelt 4seitige Pyramiden, oder länglich 4eckige Tafeln mit zugeschärften Kanten, Ziz; 4seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, Faraday; durchsichtig; viel härter, als das 10fach-gewässerte Salz. Faraday (*Quart. J. of Sc.* 19, 152; auch *Pogg.* 6, 82. So wie aus der übrigen Flüssigkeit bei Bewegung, Luftzutritt u. s. w. das 10fach-gewässerte Salz anschiefst, so werden die Krystalle des 8fach-gewässerten weifs und undurchsichtig; selbst wenn man die überstehende Flüssigkeit mit warmem Wasser mischt, dies Gemisch abgiefst, und die Krystalle mit einem Stabe loszumachen sucht, so verbreitet sich die Undurchsichtigkeit vom Puncte der Berührung aus strahlig durch die ganze Krystallmasse, die sich dabei erwärmt, und inwendig und auswendig ganz trocken wird, wahrscheinlich durch Bildung 10fach-gewässerten Salzes. Ziz (*Schw.* 15, 166).

	8fach-gewässert.		Faraday.	Ziz.
NaO,SO^3	71,2	49,72	50	45 bis 50
8HO	72	50,28	50	55 „ 50
NaO,SO^3+8Aq	143,2	100,00	100	100 „ 100

β. Zehnfach-gewässertes. — Diese gewöhnlichen Krystalle des Glaubersalzes bilden sich aus einer verdünntern Lösung in gröfserer Kälte. Xsystem 1 u. 2gliedrig; *Fig.* 119; i : t = 107° 44′; i : α = 133° 18′; i : u oder u¹ = 101° 20′; i : f nach hinten = 130° 45′; u : u¹ = 80° 24′; u : t = 130° 12′; u : v =

162° 38'; u : m = 139° 48'. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 21). vgl. PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* 78, 354). Die Krystalle sind sehr grofs, durchsichtig, und von 1,35, THOMSON, spec. Gewicht. — Sie verwittern an der Luft und verlieren alles Wasser. GAY-LUSSAC. Sie verwittern völlig in einer Luft von 14,5°, deren Dampfpunct bei 9,5° liegt, aber nicht mehr bei einem Dampfpunct über 10°, H. WATTSON; auch verlieren sie alles Wasser im Vacuum über Vitriolöl und ziehen an der Luft keins mehr an, v. BLÜCHER. Das völlig verwitterte Salz schwillt in sehr feuchter Luft zum Dreifachen auf, und verwandelt sich dann in eine Krystallmasse von gewöhnlichem Glaubersalz mit einem kleinen Ueberschuss von Wasser. GRAHAM (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 557). In völlig mit Wasser gesättigter Luft zerfliefst sogar das verwitterte Salz in 80 Tagen vollständig. R. BRANDES (*Schw.* 51, 430). — Die Krystalle kommen bei gelinder Wärme dem gröfsern Theil nach in Fluss, *indem dieser dem andern Theil, der sich wasserfrei ausscheidet,* Wasser entzieht, *und eine Lösung bildet, welche nach* FARADAY *bei* 82,2° auf 1 At. trocknes Salz 18 At. Wasser zu enthalten scheint. Nach BRANDES und FIRNHABER beginnt die Schmelzung bei 31° und ist bei 37,5° möglichst vollständig. Das sich dabei in fester Gestalt ausscheidende Salz hält um so weniger Wasser, je höher die Temperatur; das sich bei 37,5° ausscheidende Salz hält 43, bei 50° bis 62° 35, bei 75° 20,7 und bei 100° 14,5 Proc. Kalter Weingeist entzieht den gepulverten Krystallen kein Wasser, aber bei 37,5° lassen 2 Th. Weingeist, auf 1 Th. der Krystalle wirkend, ein Salz, welches nur 32,5 Proc. Wasser hält. BRANDES u. FIRNHABER.

10fach-gewässert.			BERGMAN.	KIRWAN.	BERZELIUS.	WENZEL.	BUCHOLZ.	BRANDES u. FIRNHABER
NaO	31,2	19,35	15	18,48	19,24	19,5	20	19,1
SO^3	40	24,82	27	23,52	24,76	24,3	23	24,4
10 HO	90	55,83	58	58,00	56,00	55,2	57	56,5
NaO,SO^3+10Aq	161,2	100,00	100	100,00	100,00	99,0	100	100,0

γ. *Wässrige Lösung.* 1 Th. 10fach-gewässertes Salz braucht zur Lösung 8,22 Th. Wasser bei 0°, 2,08 Th. bei 18°, 1 Th. bei 25°, 0,37 Th. bei 32°, 0,31 Th. (die kleinste Menge) bei 33° und 0,38 Th. bei 50,4°. GAY-LUSSAC. Bei 33° kommen 15,5 At. Wasser auf 1 At. trocknes Salz. — 1 Th. krystallisirtes Salz löst sich bei 7,5° in 6,1, bei 12,5° in 3,44, bei 18,75° in 2,41, bei 25° in 0,7, bei 31,25° in 0,21, bei 37,5° in 0,34, bei 43,75° in 0,38, bei 50° in 0,39, bei 56° in 0,4, bei 62,5° in 0,45, bei 69° in 0,41, bei 75° in 0,42, bei 81° in 0,46, bei 87° in 0,45, bei 94° in 0,44 und bei 100° in 0,41 Th. Wasser. BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* 7, 151). 1 Th. krystallisirtes Salz löst sich bei 20° in 1,724 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,1259 spec. Gew. KARSTEN. Die bei 33° gesättigte Lösung setzt bei 100° Krystalle des wasserfreien Salzes ab. FARADAY, HAIDINGER, MITSCHERLICH. Nach BRANDES u. FIRNHABER hält das niederfallende Salz noch 27,8 Proc. Wasser. Nach ihnen fällt aus der kalt gesättigten Lösung Weingeist 10fach-gewässertes Salz. — Tabelle über spec. Gewicht, Procentgehalt und Siedpunct der Lösung von BRANDES u. GRUNER (*Br. Arch.* 22, 148).

Ein noch genauer zu prüfendes, *anderthalb-schwefelsaures* Natron, aus dem Rückstande von der Salzsäurebereitung in rectangulären Säulen

krystallisirend und kein Wasser haltend, beschreibt THOMSON (*Ann. Phil.* 26, 436; auch *Pogg.* 6, 80).

b. *Zweifach.* — Wird trocken erhalten durch Erhitzen von 10 Th. trocknem einfach-schwefelsauren Natron mit 7 Th. Vitriolöl, bis das Gemisch bei dunkler Glühhitze ruhig fliefst. BERZELIUS. — Wird in wasserhaltenden Krystallen erhalten durch Auflösen dieser Masse in der doppelten Menge heifsen Wassers, und Erkälten, BERZELIUS, oder durch Auflösen von Glaubersalz in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Erkälten. THOMSON. Man muss in der Wärme krystallisiren lassen, denn in der Kälte schiefst auch bei grofsem Ueberschuss von Schwefelsäure einfach-saures Salz an. GRAHAM. — Durchsichtige, lange, 4seitige Säulen mit schiefer Endfläche, von 1,8 spec. Gewicht und sehr saurem Geschmack. Die Krystalle schmelzen bei gelinder Wärme, verlieren, längere Zeit bei 149° geschmolzen, nichts von ihrem Gewichte; bei höherer Temperatur entwickeln sie unter Kochen Wasser und Schwefelsäure, und verwandeln sich in eine Rinde, die bei stärkerer Hitze wieder schmilzt, und erst bei noch stärkerer alle überschüssige Schwefelsäure in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas verliert; es bleiben 48,5 Proc. einfach-saures Salz. THOMSON. Sie bleiben bei 149° durchsichtig, schmelzen über 315°, nur eine Spur anhängendes Wasser entwickelnd, und liefern bei stärkerer Hitze Vitriolöl, GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, 331); es bleiben 48,5 Proc. einfach-saures Salz. THOMSON. Wasser zersetzt das Salz noch leichter, als das entsprechende Kalisalz, in einfach-schwefelsaures Natron und wässrige Schwefelsäure. GRAHAM. Aus der Auflösung in 4 Th. heifsem Wasser schiefst beim Erkalten Glaubersalz an. BRANDES u. FIRNHABER. Weingeist entzieht dem gepulverten Salze das zweite Atom Schwefelsäure vollständig. BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* 7, 173), O. HENRY u. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, 437). — Die Krystalle sind luftbeständig, BERZELIUS; sie zerfliefsen langsam an der Luft und lösen sich in 2 Th. kaltem Wasser. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 27).

Nach GRAHAM.						BRANDES
NaO	31,2	25,96	NaO	31,2	22,57	22,30
$2SO^3$	80	66,55	$2SO^3$	80	57,89	57,24
HO	9	7,49	3HO	27	19,54	20,46
$NaO,2SO^3+Aq$	120,2	100,00	+3Aq	138,2	100,00	100,00

Nach THOMSON.		
NaO	31,2	21,19
$2SO^3$	80	54,35
4HO	36	24,46
+4Aq	147,2	100,00

Entweder waren die untersuchten Krystalle von verschiedener Natur, oder einige wurden in unreinem Zustande analysirt.

G. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium* und *hydrothiocarbonsaures Natron.* — Man digerirt wässriges Ein-

fach-Schwefelnatrium mit Schwefelkohlenstoff bei 30° in verschlossenen Gefäfsen einige Tage, und dampft die Lösung ab. — Braungelbes, erst bei stärkerer Concentration der wässrigen Lösung krystallisirendes Salz, von kühlend pfefferartigem, hinterher hepatischen Geschmacke. Zersetzt sich, nach völligem Austrocknen bei abgehaltener Luft geglüht, unter Schmelzung in ein Gemenge von Kohle und Dreifach-Schwefelnatrium. Wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Berzelius.

Natrium und Selen.

A. *Selenigsaures Natron.* — a. *Einfach.* — Krystallisirt nicht beim Erkälten, sondern nur beim Abdampfen der wässrigen Lösung, und zwar in kleinen luftbeständigen Körnern, welche wie Borax schmecken, und sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen.

	Berechnung.		Berzelius.
NaO	31,2	35,78	35,5
SeO^2	56	64,22	64,5
NaO, SeO^2	87,2	100,00	100,0

b. *Zweifach.* — Schiefst beim langsamen Erkalten seiner syrupdicken Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln an, welche an der Luft nicht verwittern, aber in der Hitze, unter Verlust ihres Krystallwassers, zu einer in der Hitze *gelben* Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer weifsen Masse von strahligem Gefüge gesteht. In der Rothglühhitze verliert das Salz die Hälfte seiner Säure.

	Berechnung.		Berzelius.
NaO	31,2	21,79	22,17
$2SeO^2$	112	78,21	77,83
$NaO, 2SeO^2$	143,2	100,00	100,00

c. *Vierfach.* — Durch freiwilliges Verdunsten. Luftbeständige Nadeln. Berzelius.

B. *Selensaures Natron.* — *Darstellung* (I, 668, 1). — Schiefst aus seiner wässrigen Lösung über 40° in wasserfreien Krystallen an, völlig mit denen des wasserfreien schwefelsauren Natrons übereinkommend. *Fig.* 59, zum Theil auch mit i-Flächen; a : a'' = 134° 22'; a : a' = 123° 13'. Zeigt sich, *gleich* dem schwefelsauren Natron, bei 33° am reichlichsten in Wasser löslich. Mitscherlich (*Pogg.* 17, 138).

Natrium und Iod.

A. *Iod-Natrium.* — In der Asche der See- und Strand-Gewächse. — Man sättigt wässriges Hydriod mit kohlensaurem Natron. — Schiefst aus der erhaltenen Lösung beim Abdampfen über 40 bis 50° in wasserfreien Würfeln an, denen des

Kochsalzes ähnlich. MITSCHERLICH. Schmilzt schwieriger, als Iodkalium, und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen perlglänzenden Masse. GIRAULT. Minder leicht verdampfbar als Iodkalium, GAY-LUSSAC, GIRAULT, aber flüchtiger als Kochsalz, MOHR (*Ann. Pharm.* 21, 66). — Verliert, an der Luft geschmolzen, etwas Iod, unter Bildung von Natron. BERZELIUS. Verwandelt sich, mit Kohle an der Luft geglüht, unter Verlust von Iod, einem grofsen Theil nach in kohlensaures Natron. Wird in lufthaltigen Gefäfsen rosenfarbig durch Bildung von kohlensaurem Natron und Mehrfach-Iodnatrium. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 390).

	Berechnung.	
Na	23,2	15,55
J	126	84,45
NaJ	149,2	100,00

Vierfach-gewässerses Iodnatrium oder *dreifach-gewässertes Hydriod-Natron.* — Schiefst bei gewöhnlicher Temperatur aus der wässrigen Lösung des Iodnatriums an. — Grofse, wasserhelle, der Länge nach gestreifte, schiefe rhombische Säulen des 2 u. 1gliedrigen Xsystems. *Fig.* 87, meist in Tafeln mit vergröfserter i-Fläche. i : u oder u' = 109° 48'; i : Kante zwischen u' und u = 113° 12½'; i : h = 119° 48'; i : Kante zwischen h' und h = 124° 18'; i : *a* = 149° 47½'; u' : u = 118° 32'; h : h = 123° 45½'. MITSCHERLICH (*Pogg.* 17, 385). — Die Krystalle schmelzen bei gelinder Wärme und lassen beim Erhitzen trocknes Iodnatrium. GAY-LUSSAC. Sie verändern sich in lufthaltigen Gefäfsen nicht so schnell, wie das trockne Iodnatrium; die wässrige Lösung ist noch beständiger, so dass selbst beim Durchleiten eines Gemenges von Sauerstoff- und kohlensaurem Gas keine Zersetzung erfolgt. Die Krystalle verwittern in trockner Luft, zerfliefsen aber, gleich dem trocknen Iodnatrium, in mäfsig feuchter. GIRAULT. Sie lösen sich in 0,6 Th. kaltem Wasser, GAY-LUSSAC, und auch in nicht zu starkem Weingeist, GIRAULT.

	Berechnung.		MITSCHERLICH.	GIRAULT.
NaJ	149,2	80,56	80,6	76
4HO	36	19,44	19,4	24
NaJ,4Aq	185,2	100,00	100,0	100

Die von GIRAULT untersuchten Krystalle hielten wohl noch Mutterlauge eingeschlossen.

B. *Wässriges Mehrfach-Iodnatrium, oder hydriodiges Natron.* — Durch Auflösen von Iod in wässrigem Iodnatrium. Braune Flüssigkeit, beim Abdampfen das überschüssige Iod viel leichter verlierend, als die entsprechende Kalium-Verbindung.

C. *Halb-unteriodigsaures Natron?* — Beim gelinden Glühen des halb-überiodsauren Natrons = 2NaO,JO⁷, entwickeln sich 6 At. Sauerstoff und es bleibt ein Rückstand,

$= 2NaO, JO$, welcher sich bei stärkerem Glühen unter Verlust von noch 2 At. Sauerstoff in ein Gemisch von Iodnatrium und Natron verwandelt. Die Verbindung $2NaO, JO$ zieht aus der Luft begierig Wasser an, und scheidet an seiner Oberfläche [wegen Anziehung von Kohlensäure?] Iod ab. Sie löst sich schwierig in kaltem Wasser. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier, und bleicht es allmälig. Durch Kochen verliert sie die bleichende Eigenschaft, weil das Salz hierdurch in Iodnatrium, Natron und, durch Weingeist fällbares, iodsaures Natron zerfällt. ($3(2NaO, JO) = 3NaO + 2NaJ + NaO, JO^5$). In kochendem Wasser löst sich der Rückstand leicht, weil er hierdurch sogleich diese Zersetzung erleidet. MAGNUS u. AMMERMÜLLER (*Pogg.* 28, 523). — *Dieselbe Verbindung bleibt beim gelinden Glühen des iodsauren Natrons, wobei, wenn kein überschüssiges Natron vorhanden ist, neben dem Sauerstoffgas zugleich Iod entweicht.* LIEBIG (*Ann. Pharm.* 27, 43). — Dampft man die Lösung von Iod in Natronlauge zur Trockne ab und glüht, so entweicht Iod, und der Rückstand, in Wasser gelöst, liefert Krystalle, aus deren wässriger Lösung die Säuren alles Iod niederschlagen. PREUSS (*Ann. Pharm.* 26, 94).

D. *Iodigsaures Natron?* — Man löst in kalter, nicht zu starker Natronlauge (oder in wässrigem kohlensauren Natron, PENNY) Iod, bis sie anfängt, sich zu bräunen, und lässt die Lösung in der Kälte an der Luft zum Krystallisiren verdunsten. MITSCHERLICH. Zuerst entstehen Säulen von iodsaurem Natron, diese lösen sich dann, und werden durch die Krystalle dieser Verbindung ersetzt. Auch beim Zusammenstellen von krystallisirtem iodsauren Natron mit einer concentrirten Lösung von Iodnatrium im Ueberschufs bilden sich in einigen Tagen diese Krystalle. PENNY. — Gerade abgestumpfte, regelmäfsig 6seitige Säulen, luftbeständig, MITSCHERLICH; von scharf salzigem Geschmacke, neutral gegen Pflanzenfarben, an der Luft verwitternd, PENNY. — Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen zuerst viel Wasser, dann Sauerstoff mit einer Spur Iod. PENNY. Wenig heifses Wasser oder kalter Weingeist zersetzt die Krystalle in Iodnatrium, welches sich löst, und in iodsaures Natron. Kaltes Wasser löst sie unzersetzt. Aus dieser Lösung fällen Schwefel- und Salpeter-Säure Iod unter Ausscheidung von Iodsäure; Salzsäure verhält sich eben so, doch löst ein Ueberschuss derselben das Iod wieder auf, indem sie mit ihm und der Iodsäure Chloriod bildet. MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 162; 17, 481). Bleizucker fällt die wässrige Lösung citrongelb, salpetersaures Quecksilberoxyd hellgelb, salpetersaures Silberoxyd gelblich. Stärkmehl bläut sich nicht damit. Beim Verdunsten lässt die Lösung viel iodsaures Natron und nur wenig unzersetzte Verbindung anschiefsen. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 202).

Berechnung.			Oder:			Mitscherlich.
NaO	31,2	11,85	NaJ	149,2	28,34	29,2
JO^3	142	53,95	NaO,JO^5	197,2	37,46	37,1
10HO	90	34,20	20HO	180	34,20	33,7
$NaO,JO^3,10Aq$	263,2	100,00	$NaJ+NaO,JO^5+20Aq$	526,4	100,00	100,0

Also entweder 10fach-gewässerte Verbindung von Natron mit einer iodigen Säure, welche 2 At. Sauerstoff hält, oder 20fach-gewässerte von Iodnatrium mit iodsaurem Natron. Mitscherlich. — Nach Penny's Analyse sind die Krystalle = $3NaJ + 2(NaO,JO^5) + 38Aq$.

E. *Iodsaures Natron.* — Gay-Lussac unterschied ein *basisches.* Dieses erhielt er theils durch Abdampfen einer Lösung des Iods in Natronlauge in 6seitigen Säulen, theils durch Versetzen des in Wasser gelösten einfach-iodsauren Natrons mit Natron in seidenglänzenden Nadeln. Erstere Krystalle sind mit Rammelsberg (*Pogg.* 44, 546) als das iodigsaure Natron Mitscherlich's zu betrachten. Letztere sind nach ihm unverändertes einfach-iodsaures Natron.

a. *Einfach.* — 1. Man leitet durch 1 Th. Iod, *in 10* Th. Wasser vertheilt, Chlorgas bis zur Sättigung, neutralisirt die Flüssigkeit durch kohlensaures Natron, leitet wieder Chlor durch, zur Auflösung des hierbei niedergeschlagenen Iods, neutralisirt wieder mit kohlensaurem Natron, löst das hierbei abgeschiedene Iod wieder durch Chlor auf, neutralisirt wieder mit kohlensaurem Natron u. s. w., dampft die Flüssigkeit auf $^1/_{10}$ ab, mischt sie noch warm mit $^1/_2$ Maafs Weingeist, und befreit die sich beim Erkalten erzeugende dichte, aus 8seitigen Säulen bestehende Krystallmasse durch Waschen mit Weingeist vom anhängenden Kochsalze. Liebig (*Pogg.* 24, 362). — Man hat einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zu vermeiden, wenn nicht halb-überiodsaures Natron entstehen soll. Magnus u. Ammermüller. — Weingeistzusatz ist nicht nöthig, da sich das minder lösliche iodsaure Natron vom Kochsalz durch Krystallisiren scheiden lässt. Duflos (*Schw.* 62, 390). — 2. Man neutralisirt wässriges Dreifach-Chloriod nicht völlig durch ätzendes oder kohlensaures Natron, schlägt das iodsaure Natron durch Weingeist nieder, wäscht es mit Weingeist, und lässt es aus Wasser krystallisiren. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 43, 125).

Die erhaltenen Krystalle liefern, bei 150° getrocknet, das wasserfreie Salz. Rammelsberg. Dieses schmilzt beim Erhitzen, entwickelt schon vor dem Glühen 24,45 Proc. Sauerstoffgas nebst etwas Iod und lässt Iodnatrium nebst etwas Natron, Gay-Lussac; lässt halb-unteriodigsaures Natron, Liebig; liefert beim Glühen 24,21 Proc. Sauerstoffgas und 75,79 Iodnatrium. Benckiser. — Verpufft auf glühenden Kohlen und schwach durch den Schlag mit Schwefel. Gay-Lussac. — Zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure in Wasser, Chlor und eine gelbe Flüssigkeit, welche wohl Dreifach-Chloriod-Chlornatrium hält, aber diese Verbindung nicht krystallisch liefert. Filhol (*J. Pharm.* 25, 440). — Liefert beim Erhitzen mit weniger Salpetersäure zweifach-, und mit mehr

Salpetersäure dreifach-iodsaures Natron in wasserfreiem Zustande. PENNY. Liefert, in gleichviel Vitriolöl und Wasser heifs gelöst, beim Verdunsten Krystalle, welche, auf Fliefspapier gebracht, nahe beim Trocknen auf einmal flüssig und zähe werden. LIEBIG.

Es bildet mit 3 verschiedenen Mengen von Wasser Krystalle.

α. *Zweifach-gewässertes.* — Beim Verdunsten der wässrigen Lösung an mäfsig warmer Luft, RAMMELSBERG; beim Erkälten einer heifsen concentrirten Lösung, PENNY. Zu Büscheln vereinigte feine, seidenglänzende Nadeln, welche sich unter der Flüssigkeit, wenn die Temperatur unter + 5° sinkt, in die Krystalle γ verwandeln. Bei 150° verlieren sie alles Wasser. RAMMELSBERG, PENNY.

β. *Sechsfach-gewässertes.* — Schiefst beim Erkalten einer verdünnteren Lösung in langen 4seitigen Säulen an. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203).

γ. *Zehnfach-gewässertes.* — Beim freiwilligen Verdunsten unter + 5°. — Wasserhelle 8seitige Säulen, mit 6 Flächen zugespitzt, welche an der Luft unter Verlust von 8 At. Wasser rasch zu Salz α verwittern; erfolgt dieses möglichst langsam, so verwandeln sich die Krystalle in ein Aggregat von Nadeln des Salzes α. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 548).

Das Salz löst sich bei 14,5° in 13,8 Wasser, nicht in Weingeist. GAY-LUSSAC.

Wasserfrei.			Zweifach-gewässert.			RAMMELSBERG.
NaO	31,2	15,82	NaO	31,2	14,50	14,41
JO^5	166	84,18	JO^5	166	77,14	77,12
			2HO	18	8,36	8,47
NaO,JO^5	197,2	100,00	+2Aq	215,2	100,00	100,00

Sechsfach-gewässert.			Zehnfach-gewässert.			RAMMELSBERG.
NaO,JO^5	197,2	78,5	NaO,JO^5	197,2	68,66	68,2
6HO	54	21,5	10HO	90	31,34	31,8
+6Aq	251,2	100,0	+10Aq	287,2	100,00	100,0

b. *Zweifach-iodsaures Natron.* — Fügt man zu wässrigem Dreifach-Chloriod zuerst einfach-iodsaures Natron, dann Weingeist, so fällt zweifach-iodsaures Natron nieder. Aber dieses, in Wasser gelöst und verdunstet, liefert Krystalle von einfach-saurem Salz und eine saure Mutterlauge. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 59). Auch beim Abdampfen des einfach-sauren Salzes mit überschüssiger Iodsäure schiefst zuerst einfachsaures Salz an, dann Iodsäure. RAMMELSBERG. PENNY erhielt zweifach- und dreifach-saures Salz durch Behandeln des einfach-sauren mit Salpetersäure, s. o.

F. *Ueberiodsaures Natron.* — a. *Halb.* — 1. Man verfährt wie bei der Darstellung des iodsauren Natrons nach LIEBIG (II, 106), nur dass man einen Ueberschuss von koh-

lensaurem Natron und Chlor anwendet (nach BENCKISER auf 1 Th. Iod 7 Th. lufttrocknes kohlensaures Natron), und dampft nahe bei 100° ab, bis das Salz niederfällt. — 2. Besser: Man leitet durch eine warme Lösung von iodsaurem und ätzendem Natron Chlorgas. — Das Salz lässt sich durch Abkühlen der gesättigten Lösung krystallisch erhalten. — Entwickelt bei gelindem Glühen unter Zusammensintern 10,258 Proc. (3 At.) Wasser und 17,895 Proc. (6 At.) Sauerstoffgas und lässt halb-unteriodigsaures Natron (2NaO, JO^7 + 3HO = 2NaO, JO + 6O + 3HO); dann bei heftigem Glühen noch 4,767 Proc. Sauerstoff [dies macht nur 1,3 At., und der Verlust sollte 2 At. betragen] und lässt 67,08 eines Gemisches von Natron und Iodnatrium zu gleichen Atomen. — Nicht in kaltem, wenig in heifsem Wasser löslich. MAGNUS u. AMMERMÜLLER (*Pogg.* 28, 514). Löst sich leicht in verdünnter Essigsäure unter Zersetzung in iodsaures Natron und Ameisensäure. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 254).

Wasserfrei.			Krystallisirt.			MAGNUS u. A.
2NaO	62,4	25,53	2NaO	62,4	22,99	89,74
JO^7	182	74,47	JO^7	182	67,06	
			3HO	27	9,95	10,26
2NaO, JO^7	244,4	100,00	2NaO, JO^7 + 3Aq	271,4	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Man löst a in wässriger Ueberiodsäure bis zur Sättigung und dampft zum Krystallisiren ab. — Farblose luftbeständige Krystalle, kein Wasser haltend. Zerfällt beim Glühen in 28,754 Proc. Sauerstoffgas und 71,949 Proc. Iodnatrium. Leicht in Wasser löslich. MAGNUS u. AMMERMÜLLER.

	Berechnung.	
NaO	31,2	14,63
JO^7	182	85,37
NaO, JO^7	213,2	100,00

Natrium und Brom.

A. *Brom-Natrium.* — 1. Man sättigt wässriges Hydrobrom mit Natron und dampft über 30° ab. MITSCHERLICH (*Pogg.* 17, 385). — 2. Man zersetzt wässriges Bromeisen durch kohlensaures Natron im richtigen Verhältnisse, kocht das Gemisch einige Zeit, filtrirt und dampft ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 54). — Würfel. MITSCHERLICH. Von mehr alkalischem als salzigem Geschmack. O. HENRY.

Schiefst aus der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Verbindung mit 4 At. Wasser in schief rhombischen Säulen an, welche völlig mit denen des gewässerten Iod-Natriums (II, 104) übereinkommen. MITSCHERLICH. Sie sind wasserhell, schmelzen beim Erhitzen und lassen Bromnatrium. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur luft-

beständig. MITSCHERLICH. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. O. HENRY.

	Trocken.			Gewässert.		MITSCHERLICH
Na	23,2	22,83	NaBr	101,6	73,84	73,63
Br	78,4	77,17	4 HO	36	26,16	26,37
NaBr	101,6	100,00	NaBr + 4Aq	137,6	100,00	100,00

B. *Gewässertes Mehrfach-Bromnatrium* oder *hydrobromiges Natron.* — Verhält sich wie die Kalium-Verbindung. BALARD.

C. *Unterbromigsaures Natron?* — Natronlauge erhält durch wenig Brom bleichende Kraft, welche mit mehr Brom zunimmt, aber bei Ueberschuss desselben aufhört, wegen Bildung von bromsaurem Natron, welches sich, wenn die Lösung concentrirter ist, ausscheidet. Die Verhältnisse, auch mit kohlensaurem Natron, sind den beim Kali angeführten (II, 54) ganz ähnlich. BALARD.

D. *Bromsaures Natron.* — Wie das bromsaure Kali zu bereiten. — Schiefst aus der wässrigen Lösung über +4° in wasserfreien kleinen glänzenden Krystallen an, mit denen des bromsauren Kali's, LÖWIG, uud mit denen des chlorsauren Natrons, MITSCHERLICH, übereinkommend. Tetraeder mit den Flächen des Gegentetraeders, Würfels und Rhomboidaldodekaeders. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 85). Die Krystalle schmelzen in der Hitze, und verwandeln sich unter Verlust von Sauerstoffgas in Bromnatrium. Sie verpuffen auf glühenden Kohlen, und durch den Schlag mit mehreren brennbaren Körpern. LÖWIG.

	Berechnung.	
NaO	31,2	20,86
BrO^5	118,4	79,14
NaO, BrO^5	149,6	100,00

Unter +4° krystallisirt das Salz aus seiner Lösung in Verbindung mit Wasser in langen 4seitigen Nadeln, die an der Luft unter Beibehaltung ihrer Form verwittern. LÖWIG (*Mag. Pharm.* 33, 6). — 1 Th. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 2,7 Th. Wasser. RAMMELSBERG.

Natrium und Chlor.

A. *Chlor-Natrium.* — *Kochsalz, Steinsalz, Seesalz.* — Findet sich in den Salzflözen und in einigen Sandwüsten; über das verknisternde Steinsalz von Wielizka, bei dessen Auflösen in Wasser sich brennbares Gas entwickelt: DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 316; auch *Schw.* 59, 486), H. ROSE (*Pogg.* 48, 353). vgl. (I, 497).

Das Natrium verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas mit lebhaftem rothen Funkensprühen zu Chlornatrium. H. DAVY. Gegen das salzsaure Gas verhalten sich das Natrium und das Natron, wie das Kalium und Kali.

Wird erhalten: 1. Durch mechanische Förderung aus den Salzflözen. — 2. Durch Auflösen des unreineren Stein-

salzes in Wasser, Salzsoole oder Meerwasser, Decanthiren und Abdampfen. — 3. Durch Einsieden der Salzsoole, nachdem sie meistens vorher durch Verdunsten an der Luft in den *Gradirwerken*, oder seltener durch Herausgefrierenlassen eines Theils des Wassers concentrirt worden ist. — 4. Durch Abdampfen des Meerwassers entweder durch Sonnenwärme oder durch Feuer. — Die Verunreinigungen des Kochsalzes mit schwefelsaurem Natron, mit salzsaurem und schwefelsaurem Kalk und mit salzsaurer und schwefelsaurer Bittererde, die den Geschmack schärfer und bitterer machen, lassen sich durch Fällung zuerst mit salzsaurem Baryt, dann, in der Hitze, mit kohlensaurem Natron, Filtriren und Neutralisiren des überschüssigen Natrons mit Salzsäure entfernen. — Fuchs (*Kastn. Arch.* 7, 409) fällt aus der Kochsalzlösung die Bittererde durch Kalkmilch, dann aus dem Filtrat die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt, dann aus dem Filtrat den Kalk und den Baryt durch kohlensaures Ammoniak, filtrirt, dampft ab, und glüht. Wittstein (*Repert.* 65, 361) verfährt eben so, nur wendet er zuletzt statt des kohlensauren Ammoniaks, welches den Kalk minder vollständig fällt, kohlensaures Natron an, filtrirt und neutralisirt das überschüssige Natron mit Salzsäure. — Durch keine dieser Methoden wird das etwa vorhandene Iodnatrium oder Bromnatrium beseitigt, dagegen durch wiederholtes Krystallisiren, wobei sie in der Mutterlauge bleiben.

Krystallisirt in Würfeln, Oktaedern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Durchsichtig oder durchscheinend. Spec. Gewicht 2,03 Unger, 2,078 Karsten, 2,15 Kopp. Das schnell krystallisirte verknistert auf dem Feuer. Das Kochsalz schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallisch. Es verflüchtigt sich in der Weifsglühhitze. Es ist etwas weniger leicht verdampfbar, als Chlorkalium, verdampft aber gleich diesem bei gelindem Glühen in offenen, nicht in bedeckten Tiegeln. H. Rose. Schmeckt rein salzig.

	Berechnung.		Ure.	Longchamp.
Na	23,2	39,59	39,98	39,767
Cl	35,4	60,41	60,02	60,233
NaCl	58,6	100,00	100,00	100,000

Oder: Berechnung.			Kirwan.	Berthollet.	Berzelius.	Wiegleb.	Wenzel, Marcet.	Dalton.	Bérard
NaO	31,2	53,24	53	53,2	53,44	53,5	54	56	57
MuO²	27,4	46,76	47	46,8	46,56	46,5	46	44	43
NaO,MuO²	58,6	100,00	100	100,0	100,00	100,0	100	100	100

Zerfällt durch Glühen mit Kalium in Chlorkalium und in Natrium, H. Davy; erzeugt, im geschmolzenen Zustande mit Schwefel versetzt, etwas Schwefelnatrium. A. Vogel. Zersetzt sich, mit Kieselerde geglüht, rasch bei Zutritt von Wasserdampf, in kieselsaures Natron und salzsaures Gas. Gibt mit Vitriolöl schwefelsaures Natron und salzsaures Gas. Entwickelt nach Berthollet auch bei der Destillation mit Kleesäure, nicht mit Essigsäure, ein wenig Salzsäure. In Wasser gelöst, wird es durch überschüssiges Bleioxyd in Natron und viertel-salzsaures Bleioxyd zersetzt. Scheele.

Zersetzt sich in der wässrigen Lösung durch doppelte Affinität mit salpetersaurem Ammoniak. Karsten.

Vierfach-gewässertes Chlornatrium oder *dreifach-gewässertes salzsaures Natron.* — Krystallisirt aus der gesättigten Lösung des Kochsalzes in Wasser bei — 10°. Lowitz (*Crell Ann.* 1793, 1, 314), Fuchs (*Kastn. Arch.* 7, 407). Schon bei — 5° entstehen die Krystalle. Nölle (*Ann. Pharm.* 2, 93). — Grofse wasserhelle Säulen, ganz von der Form und den Winkeln des gewässerten Hydriodnatrons (II, 104). Mitscherlich (*Pogg.* 17, 385). Nach Hankel (*Pogg.* 53, 623) kommt auch die m-Fläche vor, während die i-Fläche fehlt; und *a* : m ist = 111°; h : m = 122°; *a* : *a* = 116½°. — Die Krystalle verwittern an der Luft unter 0° (schon nahe über — 10°, Mitscherlich); über 0° zerfliefsen sie und lassen ein aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver. Fuchs. Sie werden bei der leisesten Berührung mit der Hand undurchsichtig und behalten jetzt auch über 0° ihre äufsere Gestalt, während ihr Inneres aus sehr kleinen Würfeln zusammengesetzt ist. Marx (*Schw.* 49, 161).

	Berechnung.		Mitscherlich.	Fuchs.	Lowitz.
NaCl	58,6	61,94	59,89	54,2	52
4HO	36	38,06	40,11	45,8	48
NaCl,4Aq	94,6	100,00	100,00	100,0	100

Es hält schwer, alle Mutterlauge aus den Krystallen zu entfernen. Mitscherlich.

Lässt man verdünnte Kochsalzlösung bei + 15° auf einer Glasplatte verdunsten, so beobachtet man mittelst des Mikroskops, dass sich zuerst grofse platte 6seitige Tafeln des gewässerten Kochsalzes erzeugen, in welchen sich bei weiterm Austrocknen kleine Würfel bilden, welche wachsen und allmälig sämmtliche Substanz der Tafeln in sich aufnehmen; bisweilen erfolgt diese Umgestaltung plötzlich. Ehrenberg (*Pogg.* 36, 240), Frankenheim (*Pogg.* 37, 638).

Wässriges Chlornatrium. — 1 Th. reines Kochsalz braucht bei jeder Temperatur zwischen 0 und 100° 2,7 Th. Wasser (18 At.) zur Lösung. Fuchs. Ist das Kochsalz mit Chlorcalcium oder Chlormagnium verunreinigt, so wird aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung beim Erkalten ein Theil des Kochsalzes niedergeschlagen; schon die in der Kälte gesättigte Lösung dieser Chlormetalle fällt aus der kalt gesättigten Lösung des reinen Kochsalzes einen Theil desselben. Fuchs. — 1 Th. Kochsalz löst sich bei 14° in 2,78, bei 60° in 2,7 und bei 109,7° in 2,48 Th. Wasser. Gay-Lussac. Das Kochsalz löst sich in 2,59 Th. kaltem, in 2,77 heifsem Wasser. Bergman. — Völlig reines Kochsalz löst sich in 2,77 Th. Wasser von + 1°, in 2,56 Th. kochendem; allerdings setzt letztere Lösung blofs beim Erkalten in offenen Gefäfsen, nicht in verschlossenen Kochsalz ab; fremde Salze vermehren die Löslichkeit bedeutend. Unger (*J. pr. Chem.* 8, 285). — 1 Th. Kochsalz löst sich bei 25° in 2,8 Th. Wasser. Kopp. — 1 Th. Kochsalz löst sich bei 18,75° in 2,738 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,2046 spec. Gew. Karsten. Das spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung ist = 1,205. Anthon. — In starker Kälte gefriert aus der Lösung süfses Eis. Navier (*Crell chem. J.* 1, 212). Concentrirte Salzsäure fällt aus der gesättigten Lö-

sung Kochsalz. — Das Kochsalz löst sich auch etwas in wässrigem, kaum in wasserfreiem Weingeist.

B. *Unterchlorigsaures Natron.* — Bis jetzt nur im Gemisch mit Chlornatrium als sogenanntes *Chlornatron* dargestellt. Man leitet zu der Lösung von 1 At. Natron oder kohlensaurem Natron in Wasser nicht ganz 1 At. Chlor, z. B. zu der Lösung des kohlensauren Natrons so lange, bis die Flüssigkeit heftig aufzubrausen anfängt, ein Beweis, dass bereits mehr als die Hälfte des Natrons vom Chlor aufgenommen ist. — LABARRAQUE (*J. Chim med.* 2, 165) bereitet die *LABARRAQUE'sche Flüssigkeit*, indem er das Chlor, aus 576 Th. Kochsalz, 448 Braunstein, 576 Vitriolöl und 448 Wasser durch Erhitzen entwickelt, durch eine Lösung von 2500 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in 10000 Th. Wasser leitet. Hierbei kommt auf 1 At. kohlensaures Natron nur ungefähr $\frac{1}{2}$ At. Chlor. — PAYEN fällt wässrigen Chlorkalk durch kohlensaures Natron und decanthirt den kohlensauren Kalk.

Wenn man nur so viel Chlorgas durch kohlensaures Natron leitet, dass kein Aufbrausen erfolgt, so erhält man eine blassgelbe Flüssigkeit, schwach nach Chlor riechend, von beifsend scharfem, salzigen, kaum alkalischen Geschmack, Curcumapapier erst röthend, dann entfärbend. Sie verliert beim Kochen kaum etwas von ihrer Bleichkraft, bei raschem Abdampfen bis zur Trockne über die Hälfte derselben, bei langsamem Abdampfen weniger. Versetzt man eine bestimmte Menge der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und leitet so lange Luft hindurch, als Chlor fortgeht [welches aus dem Chlor der unterchlorigen Säure und einer entsprechenden Atomzahl von Chlornatrium erzeugt wird, $2SO^3 + NaCl + NaO, ClO = 2(NaO, SO^3) + 2Cl$], so gibt der Rückstand mit Silberlösung einen Niederschlag, dessen Menge = 1 Th. gesetzt werde [dieser rührt von der kleinen Menge von Chlornatrium her, die sich neben etwas chlorsaurem Natron erzeugt hat]. Dieselbe Menge der Flüssigkeit, nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sogleich mit Silberlösung gemischt, gibt 60 solche Theile Chlorsilber [hier fällt zugleich das aus dem Chlornatrium und dem unterchlorigsauren Natron freigemachte Chlor das Silber]. Eine dritte gleiche Menge der Flüssigkeit, 2 Stunden lang für sich gekocht, entwickelt etwas Chlor, verliert wenig von ihrer Bleichkraft und gibt nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und dem Durchblasen von Luft mit Silberlösung 3 Th. Chlorsilber [also hat durch das Kochen die Menge des chlorsauren Natrons und des diesem entsprechenden Chlornatriums um das 3fache zugenommen]. Eine gleiche Menge der Flüssigkeit, 12 Tage sich selbst überlassen, dann wie oben mit verdünnter Schwefelsäure und Luft behandelt, gibt 6 Th. Chlorsilber. Eine gleiche Menge, freiwillig an der Luft verdunstend, lässt Krystalle, gröfstentheils aus kohlensaurem Natron bestehend, und selbst bei Zusatz von Schwefelsäure nicht bleichend, und der Rückstand, mit Schwefelsäure und Luft behandelt, gibt blofs 1,5 Th. Chlorsilber, also hat sich beim Verdunsten nur wenig chlorsaures Natron mehr erzeugt und das meiste Chlor ist entwichen. Bei raschem Abdampfen dagegen behält die Flüssigkeit noch $\frac{50}{75}$ ihrer vorigen Bleichkraft. Kohlensaures Gas durch die Flüssigkeit geleitet, nimmt nur wenig Chlor mit sich und schwächt ihre Bleichkraft wenig; Luft wirkt noch schwächer. FARADAY (*N. Quart. J.* 2, 84). — Kocht man eine solche Flüssigkeit ein, bis sie sich mit einer Salzhaut bedeckt, so liefert sie aufser einer Mutterlauge, welche kohlensaures Natron hält, nadelförmige Krystalle, Indiglösung entfärbend. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 376; auch *Kastn. Arch.* 11, 211).

Uebersättigt man wässriges kohlensaures Natron mit Chlorgas, so

erhält man eine gelbe, stark bleichende Flüssigkeit. Lässt man diese in einer dünnen Schicht an warmer Luft verdunsten, so bräunt der Rückstand Curcumapapier, ehe er es entfärbt, ein Beweis, dass des überschüssigen Chlors ungeachtet ein Theil kohlensaures Natron unzersetzt geblieben ist. Beim Kochen entwickelt die Flüssigkeit Chlor, entfärbt sich, und lässt beim Verdunsten Chlornatrium, chlorsaures Natron und wenig kohlensaures Natron. FARADAY.

Leitet man das aus 10 Th. Kochsalz, 8 Braunstein, 14 Vitriolöl und 10 Wasser entwickelte Chlor zu 19 Th. gepulvertem trocknen kohlensauren Natron, nur mit 1 Th. Wasser befeuchtet, so erhält man die bleichende Verbindung in festem Zustande, mit zweifach-kohlensaurem Natron gemengt. PH. MAYER u. SCHINDLER (*Repert.* 31, 1).

C. *Chlorsaures Natron.* — 1. Man übersättigt wässriges ätzendes oder kohlensaures Natron mit Chlorgas, kocht die Flüssigkeit und scheidet durch Krystallisiren das chlorsaure Natron vom Chlornatrium. CHENEVIX, VAUQUELIN. Dieses gelingt hier schwieriger als beim Kali, da die Löslichkeit des chlorsauren Natrons und Chlornatriums nicht sehr verschieden ist; durch wiederholtes Krystallisiren aus Weingeist, in welchem sich ersteres vorzugsweise löst, lässt sich die Scheidung einigermafsen bewirken. CHENEVIX. — 2. Man sättigt Chlorsäure mit Natron. BERZELIUS. — 3. Man kocht 9 Th. chlorsaures Kali mit 7 Th. Fluor-*Silicium*natrium und mit Wasser, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. BERZELIUS. — 4. Man zersetzt in kochendem Wasser gelöstes zweifach-weinsaures Natron durch chlorsaures Kali, filtrirt die Flüssigkeit nach dem Erkalten vom krystallisirten zweifach-weinsauren Kali ab, wäscht dieses mit kaltem Wasser, dampft ab und befreit die erhaltenen Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren von noch anhängendem Weinstein. HOPFER DE L'ORME (*Mag. Pharm.* 33, 37). — Man löst in 8 Unzen kochendem Wasser 9½ Drachmen krystallisirtes kohlensaures Natron und 11 Drachmen 4 Gran Weinsäure, fügt dazu 1 Unze 16 Gran chlorsaures Kali, digerirt einige Zeit und lässt erkalten. HOPFER. — Man löst 9 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron und 9½ Th. Weinsäure in 48 heifsem Wasser und fügt dazu 8 Th. chlorsaures Kali; so erhält man 7½ Th. chlorsaures Natron. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 216).

Regelmäfsige Tetraeder, an welchen noch die übrigen 4 Oktaederflächen nebst den Flächen des Würfels und Rhomboidaldodekaeders vorkommen; isomorph mit bromsaurem Natron. MITSCHERLICH (*Pogg.* 17, 388). Schmeckt frisch und wenig stechend. VAUQUELIN.

Das Salz schmilzt in der Hitze und entwickelt Sauerstoffgas und Chlorgas; der Rückstand ist deutlich alkalisch. Auf glühenden Kohlen verpufft es schnell, unter Schmelzen, mit gelblichem Lichte. VAUQUELIN. Beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt es sich gleich dem chlorsauren Kali (II, 60, unten) in salpetersaures Natron, überchlorsaures Natron, Sauerstoffgas und Chlorgas. PENNY. — Wird an der Luft etwas feucht; löst sich in 3 Th. kaltem, in nicht viel weniger heifsem Wasser auf. CHENEVIX. Löst sich bei 16°

in 34 Th. 83procentigem Weingeist, in weniger heifsem. WITTSTEIN.

	Krystallisirt.	
NaO	31,2	26,76
ClO^5	85,4	73,24
NaO,ClO^5	116,6	100,00

D. *Ueberchlorsaures Natron.* — 1. Man sättigt Natron mit Ueberchlorsäure. SERULLAS. — 2. Man zersetzt chlorsaures Natron durch erhitzte Salpetersäure. PENNY. — Durchsichtige Blätter, SERULLAS; Rhomboeder, PENNY. — Durch Erhitzen leicht zersetzbar, nicht durch Salzsäure. PENNY. — Zerfliefslich, SERULLAS, PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203; auch *J. pr. Chem.* 23, 296). Auch in starkem Weingeist löslich. SERULLAS. (*Ann. Chim. Phys.* 46, 297).

E. *Schwefelsaures Chlornatrium.* — Wie schwefelsaures Chlorkalium (II, 62). H. ROSE.

Natrium und Fluor.

A. *Fluor-Natrium.* — 1. Man sättigt wässrige Flusssäure mit Natron und dampft zum Krystallisiren ab. — 2. Man mengt 100 Th. Fluorsiliciumnatrium mit 112 trocknem kohlensauren Natron und etwas Wasser zu einem dünnen Brei, kocht diesen so lange, als noch Aufbrausen stattfindet, zerreibt den zu einem Klumpen erhärteten Brei zu Pulver, kocht dieses mit Wasser, bis alles Aufbrausen aufhört, und süfst das Ungelöste wiederholt mit kochendem Wasser aus, so lange sich noch Fluornatrium auflöst. Durch diese Methode wird das Gelatiniren der Kieselerde verhindert; das Fluornatrium würde wegen seiner schwierigen Löslichkeit nicht wohl aus der Kieselgallerte ausgezogen werden können, und ein Theil der Kieselgallerte würde sich im Wasser lösen und das Salz verunreinigen. Man dampft die Flüssigkeit ab, bis sie, von in Wasser gelöst gewesener, sich abscheidender Kieselerde, zu opalisiren anfängt, giefst sie dann von den schon erzeugten Krystallen von Fluornatrium ab, dampft sie für sich ab und glüht, um die Kieselerde unauflöslich zu machen, wobei sich Fluorsiliciumgas entwickelt, wenn die Mutterlauge unzersetztes Fluor-Siliciumnatrium enthält, welches durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak in bedecktem Tiegel noch vollständiger entfernt wird. Hierauf wird gelöst, filtrirt und krystallisirt. — Alle diese Operationen sind nicht in Glasgefäfsen, welche angegriffen werden, sondern in Metallgefäfsen vorzunehmen. BERZELIUS.

Bald wasserhelle, bald opalisirende, oft perlglänzende Würfel und Oktaeder; in der Hitze verknisternd, erst über dem Schmelzpuncte des Glases schmelzend; weniger scharf schmeckend, als Fluorkalium. Schmilzt mit Kieselerde noch

unter seinem Schmelzpuncte zusammen ohne Zersetzung; beim Auflösen in Wasser bleibt die Kieselerde wieder zurück. Löst sich sehr langsam in kaltem Wasser (nach H. ROSE unter schwacher Kälteerzeugung); 23 Th. Wasser lösen bei 16° langsam höchstens 1 Th. Fluornatrium, und in der Hitze auch nicht mehr. Die Auflösung liefert beim Abdampfen wieder Krystalle von Fluornatrium, oft unter Lichtentwicklung. Weingeist nimmt sehr wenig davon auf. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 13). vgl. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. (*Recherch.* 2, 21).

Berechnung nach BERZELIUS.		
Na	23,2	55,37
F	18,7	44,63
NaF	41,9	100,00

B. *Flusssaures Fluornatrium.* — Man lässt, mit wässriger Flusssäure übersättigtes, Fluornatrium an der Luft freiwillig verdunsten. — Farblose, kleine rhomboedrische Krystalle, von scharfem, rein sauren Geschmack. Sie enthalten kein Wasser. Sie entwickeln in der Hitze, weifswerdend und die Krystallform beibehaltend, wasserfreie Flusssäure, 68,1 Proc. Fluornatrium zurücklassend; mit der 6fachen Menge Bleioxyd geglüht, entwickeln sie 14,4 Proc. Wasser. Ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem löslich (als *doppelt-flusssaures Natron*), beim Erkalten wieder anschiefsend. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 13).

	Krystallisirt.		BERZELIUS.
NaF	41,9	68,02	68,1
HF	19,7	31,98	31,9
NaF,HF	61,6	100,00	100,0

C. *Fluor-Boronnatrium.* — Man vereinigt Fluornatrium mit Flussboraxsäure. Schiefst beim langsamen Erkalten der wässrigen Lösung in durchsichtigen, oft kurzen, der Würfelform genäherten, rechtwinklig 4seitigen Säulen an, welche kein Wasser halten, noch unter der Glühhitze schmelzen, schwach bitter und etwas sauer schmecken, und Lackmus stark röthen. — Die Verbindung verwandelt sich bei anhaltender Hitze in entweichendes Fluorborongas und in zurückbleibendes Fluornatrium. Sie löst sich leichter, als flusssaures Fluornatrium, in Wasser, wenig in Weingeist. BERZELIUS.

Natrium und Stickstoff.

A. *Amid-Natrium.* — *Olivenfarbene Substanz des Natriums.* — Natrium, welches 100 Maafse Wasserstoffgas aus dem Wasser entwickelt, absorbirt, in Ammoniakgas erhitzt, wobei es sich anfangs blau, dann grün färbt, ohne Aufbrausen,

142 bis 163 Maafse von diesem Gase, und entwickelt 100 Maafse Wasserstoffgas. — Die Verbindung ist olivengrün und schmelzbar, und zeigt ähnliche Verhältnisse, wie *die* des Kaliums. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 354). vgl. H. DAVY (*Phil. Transact.* 1810, 24).

B. *Salpetrigsaures Natron.* — 1. Durch Glühen des salpetersauren Natrons bis zu einem bestimmten Puncte, Auflösen und Krystallisiren, wo zuerst salpetersaures, dann salpetrigsaures Natron anschiefst. DEIMAN, HESS. In der hier bleibenden Mutterlauge glaubte DEIMAN (*Scher. J.* 7, 276) *Stickoxyd-natron* zu finden. Eben so hält HESS die von ihm erhaltenen Krystalle nicht für salpetrigsaures, sondern für Stickoxyd-Natron. vgl. jedoch das (I, 795 u. II, 68) Gesagte. — 2. Man sättigt Natronlauge mit den Dämpfen der Untersalpetersäure, die sich beim Erhitzen der rauchenden Salpetersäure entwickeln. Hier entsteht zugleich salpetersaures Natron. FRITZSCHE. — Luftbeständige Rhomboeder. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

	Krystallisirt.		HESS.
NaO	31,2	45,09	44,4
NO^3	38	54,91	
NaO,NO^3	69,2	100,00	

HESS nimmt in den Krystallen 1 At. Natron, 1 Stickoxyd und 1 Wasser an, bemerkt jedoch selbst, dass sich durch Schmelzen der Krystalle kein Wasser austreiben lässt.

C. *Salpetersaures Natron.* — *Rhomboidalsalpeter, cubischer Salpeter, Chilisalpeter.* — Findet sich natürlich, in einige Fufs mächtigen Lagern, im District Tampa an der Gränze zwischen Chili und Peru. RIVERO (*Schw.* 34, 450). Der Chilisalpeter hält 96,698 Proc. salpetersaures Natron, 1,302 Proc. Kochsalz, 2,0 Wasser und Spuren von Schwefelsäure und Kalk. LECANU (*J. Pharm.* 18, 102); er enthält 99,633 salpetersaures Natron, 0,367 Kochsalz und eine Spur Kalk. WITTSTEIN (*Repert.* 64, 292). — Durch Sättigung des kohlensauren Natrons, oder durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure, oder durch Fällen des salpetersauren Kalkes durch schwefelsaures Natron und Krystallisiren. — Xsystem 3 u. 3gliedrig; stumpfes Rhomboeder. *Fig.* 141; r : r nach hinten = 106° 30'; r : r unten = 73° 30'. BROOKE (*Ann. Phil.* 21, 452). Spec. Gew. 2,188 MARX, 2,20 KOPP, 2,2256 KARSTEN. Schmilzt in der Hitze und gesteht beim Erkalten zu einer weifsen Masse.

	Krystallisirt.		LONG-CHAMP.	WENZEL.	RICHTER.	KIRWAN.	DALTON
NaO	31,2	36,6	36,75	37,5	37,9	42,34	42,4
NO^5	54	63,4	63,25	62,5	62,1	57,55	57,6
NaO,NO^5	85,2	100,0	100,00	100,0	100,0	99,89	100,0

Entwickelt beim Glühen zuerst reines Sauerstoffgas unter Bildung von salpetrigsaurem Natron, dann mit Stickgas und etwas Untersalpetersäuredampf gemengt. Verpufft schwächer, als das salpetersaure Kali mit Kohle und andern brennbaren Körpern. Ein Gemenge von 5 Th. salpetersaurem Na-

tron, 1 Schwefel und 1 Kohle verpufft langsam, mit rothgelber Flamme. PROUST (*N. Gehl.* 1, 352) Ein Knallpulver (II, 70) mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron und Schwefel verpufft sehr schwach. M. MEYER. — Zersetzt sich, in Wasser gelöst, durch doppelte Affinität mit Salmiak, KARSTEN, mit Chlorkalium, LONGCHAMP, und mit schwefelsaurem Kali, MORVEAU. — Wird nur an feuchter Luft feucht und zerfliefst nach BRANDES völlig in mit Wasserdampf gesättigter Luft. Löst sich in Wasser unter starker Kälteerzeugung. 1 Th. Salz löst sich bei —6° in 1,58, bei 0° in 1,25 und bei 119° in 0,46 Th. Wasser, MARX; es löst sich bei 2° in 2,89, bei 28° in 1,12 und bei 47° in 0,77 Th. Wasser, OSANN; bei 18,75° in 1,136 Th. Wasser KARSTEN, bei 18,5° in 1,14 Th. KOPP. Spec. Gewicht der bei 18,75° gesättigten Lösung = 1,3769 KARSTEN. Tabelle von RICHTER über spec. Gew. und Procentgehalt: (*Stöchiometrie* 3, 164).

D. *Schwefligsaures Stickoxyd-Natron.* Dem Kalisalz ähnlich, doch viel leichter in Wasser löslich. PELOUZE.

E. *Phosphorsaures Natron-Ammoniak.* — *Phosphorsalz, Sal microcosmicum, Sal urinae nativum s. fusibile.* — Findet sich im menschlichen Harn. — 1. Man löst 5 Theile krystallisirtes halbphosphorsaures Natron (II, 91, D, b, γ) nebst 2 Th. krystallisirtem halb-phosphorsauren Ammoniak in heifsem Wasser auf, und erkältet. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Abdampfen und Erkälten noch mehr Krystalle, doch hat man nach jedesmaligem Abdampfen das verflüchtigte Ammoniak zu ersetzen. — 2. Man löst in heifsem Wasser 6 bis 7 Th. gewöhnliches halbphosphorsaures Natron nebst 1 Th. Salmiak, filtrirt und erkältet. BERZELIUS. Auf diese Weise erhält man ein mit Chlornatrium verunreinigtes Salz. WITTSTEIN. — Hält das gewöhnlich phosphorsaure Natron pyrophosphorsaures beigemischt, so liefert blofs ersteres mit Salmiak Krystalle von Phosphorsalz, letzteres schiefst für sich an. WINCKLER (*Repert.* 36, 100).

Grofse wasserhelle Säulen. Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 101, 102 u. a. Gestalten. i : c = 150° 1/2'; i : d (Fläche unter c) = 123° 28'; i : t = 99° 17 1/2'; i : f nach hinten = 144° 34'; i : b vorne = 58° 9 1/4'; d : t = 145° 49'; t : b = 138° 52'; i : u oder u' = 93° 4'; i : a = 137° 16'; a : u = 135° 48'; u : u' = 38° 44'; u : t = 109° 22' u. s. f. MITSCHERLICH. Die Krystalle schmecken salzig und frisch und etwas ammoniakalisch. PROUST. — Verwittert oberflächlich an der Luft unter Verlust von Ammoniak; schmilzt sehr leicht. Verliert bei behutsamem Erhitzen neben sämmtlichem Ammoniak 8 At. Wasser und lässt $NaO, 2HO, cPO^5$, GRAHAM; verwandelt sich bei stärkerem unter Verlust sämmtlichen Wassers in einfach-metaphosphorsaures Natron, NaO, aPO^5, nach MITSCHERLICH 48,71 Proc. betragend, in Gestalt eines durchsichtigen Glases. Dieses dient dann bei Löthrohrversuchen als Auflösungsmittel vieler Körper. — Löst sich leicht in Wasser; auch diese Lösung verliert beim Erhitzen Ammoniak.

Krystallisirt.			Mitscherlich.	Riffault
NH^3	17	8,11		9,000
NaO	31,2	14,89	48,71	14,875
cPO^5	71,4	34,06		34,491
10HO	90	42,94		41,634
NH^4O,NaO,HO,cPO^5+8Aq	209,6	100,00		100,000

F. *Schwefelsaures Natron-Ammoniak.* — Krystallisirt in kurzen Säulen, schmeckt salzig und bitterlich; ist luftbeständig. Auf dem Feuer verknistert es etwas, schwillt dann auf, entwickelt Ammoniak und saures schwefelsaures Ammoniak, und lässt schwefelsaures Natron. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 30); Seguin (*Ann. Chim.* 91, 219); Riffault (*Ann. Chim. Phys.* 20, 432; auch *Schw.* 36, 423).

Krystallisirt.			Riffault.
NH^3	17	9,82	9,678
NaO	31,2	18,01	18,550
$2SO^3$	80	46,19	45,740
5HO	45	25,98	26,032
$NH^4O,NaO,2SO^3+4Aq$	173,2	100,00	100,000

Natrium und Kalium.

A. *Natrium-Kalium.* — Beide Metalle vereinigen sich leicht. 1 Th. Natrium bildet mit $\frac{1}{3}$ bis 10 Th. Kalium noch bei 0° flüssige Verbindungen; bei zuviel Natrium wird die Legirung spröde, krystallisch. 1 Th. Natrium, mit 10 Th. Kalium verbunden, schwimmt auf Steinöl (nach Böttger, *J. pr. Chem.* 1, 303, nicht). — In allen diesen Legirungen oxydirt sich das Kalium vorzugsweise. Gay-Lussac u. Thénard.

B. *Kohlensaures Natron-Kali.* — Ein Gemisch von 1 At. kohlensaurem Kali und 1 At. kohlensaurem Natron schmilzt viel leichter, als jedes dieser Salze für sich. Mitscherlich (*Pogg.* 14, 189).

C. *Phosphorsaures Natron-Kali.* — Man neutralisirt gewöhnliches einfach-phosphorsaures Kali durch kohlensaures Natron, und lässt krystallisiren. Das Gemisch schiefst vollständig an, in Verbindung mit Wasser. Xsystem 2 u. 1gliedrig; *Fig.* 107, 108 u. a. Gestalten; i : t = 96° 21′; i : u oder u′ = 94° 1′; i : a = 122° 27′; i : h nach hinten = 116° 27′; u : u′ = 78° 40′; u : t = 129° 20′; z : z = 117° 14′; u′ : m = 140° 40′, u. s. f. Mitscherlich.

Krystallisirt.			Mitscherlich.
KO	47,2	15,59	49,6
NaO	31,2	10,30	
cPO^5	71,4	23,58	
17HO	153	50,53	50,4
KO,NaO,HO,cPO^5+16Aq	302,8	100,00	100,0

D. *Schwefelsaures Natron-Kali.* — Schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, zu gleichen Atomen ge-

mischt, schmelzen viel leichter, als schwefelsaures Kali. Die erkaltete Masse ist glasartig, bekommt während des Erkaltens viele Risse, ohne dabei zu leuchten, und wird dadurch bröcklich, aber nicht krystallisch. Die Auflösung der Masse in heifsem Wasser scheidet während des Kochens kein schwefelsaures Natron aus, gibt aber beim Erkalten unter Phosphorescenz wasserfreie Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's, welche auf 1 At. schwefelsaures Natron 1½ bis 2 At. schwefelsaures Kali halten. Bisweilen schiefst beim Erkalten ein Natron-reicheres Salz an, und dann ohne Leuchten. Auch beim Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit Kochsalz erhält man eine Masse, deren heifse Lösung beim Erkalten unter Leuchten dieselben Krystalle absetzt, frei von Chlor. — 2 At. schwefelsaures Natron mit 3 At. schwefelsaurem Kali schmilzt schwierig zu einer beim Erkalten stark zerbröckelnden Masse, die nach dem Lösen in heifsem Wasser beim Krystallisiren nur wenig Licht gibt. H. Rose (*Pogg.* 52, 452). vgl. (I, 197).

Schmelzt man 1 At. *selensaures Kali* mit 1 At. *schwefelsaurem Natron* zusammen, und löst die Masse in heifsem Wasser, so bilden sich beim Erkalten unter lebhaftem Leuchten Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's, beim Erhitzen verknisternd, welche 41,38 Proc. Kali, 9,51 Natron, 4,84 Selensäure und 44,68 Schwefelsäure halten. H. Rose (*Pogg.* 52, 588).

E. *Salpetersaures Natron-Kali?* — Aus der Lösung von 1 Th. salpetersaurem Kali und 1 Th. salpetersaurem Natron in 3 Th. kochendem Wasser schiefsen beim langsamen Abkühlen lange, seidenglänzende, sternförmig vereinigte Nadeln an. Loose (*Pharm. Centralblatt* 1837, 505).

Natrium und Natrium.

A u. B. — 1 At. Kochsalz verhält sich beim Zusammenschmelzen mit 1 At. kohlensaurem Natron oder mit 1 At. schwefelsaurem Natron, wie die entsprechenden Kaliumverbindungen (II, 71, B u. C). Döbereiner.

C. *Verbindung des Chlornatriums mit iodsaurem Natron.* — 1. Bereitet man mit Chloriod und kohlensaurem Natron (II, 106, 2) iodsaures Natron, so schiefst dieses beim Abdampfen zuerst rein an, dann bei einer höheren Temperatur und Concentration in Verbindung mit Kochsalz. — 2. Fügt man zu wässrigem iodsauren Natron ziemlich viel Natronlauge, und leitet Chlorgas hindurch, bis kein halbüberiodsaures Natron mehr niederfällt, so krystallisirt aus der abgegossenen Flüssigkeit zuerst das Chlornatrium in Verbindung mit iodsaurem Natron, dann für sich, dann mit chlorsaurem Natron gemengt.

Luftbeständige, wasserhelle 4seitige Säulen, oft durch Vorherrschen von 2 Seitenflächen tafelförmig. — Die Krystalle werden beim Erhitzen undurchsichtig, verlieren ihr Wasser, und schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit, welche blofs Sauerstoffgas entwickelt, und lassen nach sehr starkem

Erhitzen ein Gemisch von Chlornatrium und Iodnatrium. In kaltem Wasser, welches das Kochsalz auszieht, verwandeln sich die Krystalle in ein undurchsichtiges Aggregat von büschelförmig vereinigten Nadeln des 2fach-gewässerten iodsauren Natrons. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 548).

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
2NaCl	117,2	27,75	27,15
NaO,JO⁵	197,2	46,68	47,50
12HO	108	25,57	25,05
2NaCl+NaO,JO⁵+12Aq	422,4	100,00	99,70

Fernere Verbindungen des Natriums.

Mit mehreren Metallen, namentlich mit Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Kupfer und Quecksilber.

DRITTES CAPITEL.

LITHIUM.

Arfvedson. *Schw.* 22, 93; auch *Ann. Chim. Phys.* 10, 82; — ferner: *Schw.* 34, 214.
Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* 7, 284; auch *Schw.* 21, 397.
C. G. Gmelin. *Gilb.* 62, 399; 64, 371 und *Schw.* 30, 173.
Kralovanszky. *Schw.* 54, 230 u. 346.
R. Hermann. *Pogg.* 15, 480.

Geschichte. Das Lithiumoxyd wurde 1817 in Berzelius's Laboratorium von Arfvedson entdeckt.

Vorkommen. Als Oxyd, blofs im unorganischen Reiche (daher der Name), vorzüglich im Petalit (5 Proc.), Lithon-Spodumen (8 Proc.), Amblygonit (11 Proc.), Triphylin (3,4 Proc.), Lepidolith (3,6 Proc.), Lithon-Glimmer, Apyrit und dem Turmalin von Utön. Aufserdem in sehr kleiner Menge im Karlsbader, Franzbader und Marienbader Mineralwasser, Berzelius (*Schw.* 44, 127; *Pogg.* 4, 248), im Pyrmonter Wasser, Brandes (*Schw.* 45, 369), im Mineralwasser von Hofgeismar, Wurzer (*Schw.* 46, 121), in der Salzsoole von Kissingen, Fuchs u. Fickentscher (*J. pr. Chem.* 5, 321), im Kropfwasser von Hall in Oestreich, Holger (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 75), im Mineralwasser von Mönchshofen, Buchner (*Repert.* 23, 221), von Bilin, Reuss, von Klausen in Steiermark, v. Holger, von Hohenstein, Reichel, von Kreuznach, Löwig, von Lavey bei Bex, Baup, und von Slintsch in Ungarn, Wagner.

Nach Brande (*Scher. Ann.* 8, 120) erhält man aus dem Lithon im Kreise der Volta'schen Säule ein weifses brennbares

Metall. — Durch Eisen, Kohle oder Kalium vermochte KRALOVANSZKY das Metall aus dem Oxyd nicht zu reduciren.

Atomgewicht des Lithiums (H = 1) = 6,4264 BERZELIUS (*Pogg.* 17, 379); = 6,084 R. HERMANN (*Pogg.* 15, 480).

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

A. *Lithon.* LO.

Lithiumoxyd, Lithion. — Noch nicht für sich bekannt.

Berechnung nach BERZELIUS.

L	6,4	44,44
O	8	55,56
LO	14,4	100,00

(LO = 80,33 + 100 = 180,33. BERZELIUS.)

Verbindungen. a. Mit Wasser: α. *Lithonhydrat.*

Darstellung. 1. Man glüht den gepulverten *Petalit* mit 4 Th. kohlensaurem (oder salpetersaurem) Baryt, löst die Masse in verdünnter Salzsäure auf, dampft zur Trockne ab, nimmt die Masse wieder in schwach salzgesäuertem Wasser auf, trennt die Auflösung durch Filtration von der Kieselerde, fällt den Baryt durch überschüssige Schwefelsäure, und die Alaunerde durch kohlensaures Ammoniak. Hierauf dampft man die Auflösung zur Trockne ab, und verjagt das Ammoniak durch Glühen, wo schwefelsaures Lithon nebst wenig schwefelsaurem Kalk (und Mangan) bleibt. Aus der Auflösung dieses Rückstandes in Wasser fällt man (durch hydrothionsaures Ammoniak das Mangan; hierauf dampft man wieder ab und glüht, löst wieder in Wasser auf und fällt darauf) die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt. Die davon geschiedene, essigsaures Lithon, Baryt und Kalk haltende Flüssigkeit glüht man nach dem Abdampfen; die geglühte Masse kocht man gepulvert so lange mit Wasser aus, als das Wasser noch etwas Alkalisches aufnimmt; die so erhaltene Lösung des kohlensauren Lithons dampft man ab (bis auf eine kleine Menge, wo das kohlensaure Lithon niederfällt, während etwa vorhandenes kohlensaures Kali oder Natron gelöst bleibt), und man kocht das kohlensaure Lithon mit überschüssigem Kalkhydrat und Wasser mehrere Stunden unter Umrühren, worauf man filtrirt, abdampft und im Silbertiegel schmelzt. ARFVEDSON. Die in Klammern befindlichen Zusätze rühren von C. G. GMELIN her.

2. Man mengt, um den Baryt zu sparen, das geschlämmte Pulver des *Spodumens* oder *Petalits* innig mit der doppelten Menge gebranntem Kalk, glüht die Masse heftig und anhaltend in einem hessischen Tiegel, löst sie in Salzsäure auf, versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, dampft sie zur Trockne ab, und entfernt den Ueberschuss der Schwefel-

säure durch stärkere Hitze, pulvert den trocknen Rückstand, zieht ihn mit heifsem Wasser aus, seiht durch ein Leintuch, auf welchem der meiste, wiederholt zu waschende und auszupressende, Gyps bleibt. Man schlägt aus der filtrirten Flüssigkeit durch Vermischen mit kohlensaurem Ammoniak oder Digestion mit kohlensaurem Kalk die Alaunerde nieder und filtrirt. Entweder schlägt man dann nach Berzelius (*Lehrbuch*) den Kalk durch kleesaures Ammoniak nieder, filtrirt, dampft ab und glüht, wo schwefelsaures Lithon bleibt. Oder man dampft das Filtrat zur Trockne ab, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, welches den meisten Gyps zurücklässt, schlägt die Auflösung durch essigsauren Baryt nieder, filtrirt, dampft ab, glüht, und kocht die gepulverte Masse mit Wasser aus, welches das kohlensaure Lithon löst, und kohlensauren Baryt, Kalk und Bittererde (die vom angewandten Kalk herrührte) zurücklässt. Das Wasser nimmt von der kohlensauren Bittererde ein wenig auf, doch erhält man durch Sättigen mit Schwefelsäure und Krystallisiren reines schwefelsaures Lithon, welches, wie bei 9 angegeben ist, in reines verwandelt werden kann. Arfvedson. — Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 59, 189) schmelzt im Kohlentiegel 1 Th. Spodumen mit 1,09 Th. kohlensaurem Kalk bei heftiger Hitze zu Glas, und zieht dieses nach dem Pulvern mit Schwefelsäure aus, welche 0,192 Th. schwefelsaures Lithon liefert.

3. Man glüht ein inniges Gemenge von 1 Th. Spodumen und 2 Th. Bleiglätte bei starker Rothglühhitze bis zum völligen Schmelzen, giefst aus, löst das feingepulverte Glas in verdünnter Salpetersäure, welche Kieselerde ausscheidet, fällt das Bleioxyd durch Schwefelsäure, dampft das Filtrat zur Trockne ab, löst den Rückstand in Wasser, fällt daraus durch kohlensaures Ammoniak Kalk und Bittererde, filtrirt, dampft ab und glüht im Porcellantiegel. So bleibt schwefelsaures Lithon. Quesneville (*J. Pharm.* 16, 194; auch *N. Tr.* 22, 1, 257).

4. Man glüht ein Gemenge von feingepulvertem Spodumen und Kohle im Porcellanrohr in einem Strom Chlorgas. Die Zersetzung erfolgt leicht. Aus dem erkalteten Rückstande zieht Wasser Chlorlithium. Setterberg (38, 480).

5. Man glüht ein Gemenge von 1 Th. *Lepidolith* und 2 Th. Kalk 2 Stunden lang stark roth, zerstöfst die weifsgraue Masse, reibt sie mit Wasser zu Brei, fügt hierzu so lange kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist, bringt die mit mehr Wasser gemengte Masse auf den Spitzbeutel, und wäscht aus, dampft theilweise ab, fällt aus der vom ausgeschiedenen Gyps getrennten Flüssigkeit Kalk, Alaunerde, Eisen und Mangan durch kohlensaures Natron, dampft weiter ab, und fällt aus der kochenden concentrirten Flüssigkeit durch, in der doppelten Wassermenge gelöstes, kohlensaures Natron das

kohlensaure Lithon. (Aus der Mutterlauge lässt sich durch phosphorsaures Natron noch etwas Lithon niederschlagen.) Das gefällte kohlensaure Lithon, in verdünnter Salzsäure gelöst, gibt mit kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag von reinem kohlensauren Lithon. Die überstehende Flüssigkeit gibt nach dem weitern Abdampfen mit kohlensaurem Ammoniak noch ein wenig. Die übrige Flüssigkeit, abgedampft und geglüht, lässt unreines Chlorlithium mit etwas kohlensaurem Lithon. WERNER (*J. pr. Chem.* 12, 55).

6. Man glüht 1 Th. Lepidolithpulver, mit 2 Th. gelöschtem Kalk gemengt, 2 Stunden lang mäfsig, und überlässt die gepulverte Masse, mit Wasser zu einem Mörtel angemacht, unter Wasser an einem warmen Orte 3 Monate lang sich selbst, wobei fast alles Lithon und Kali in Freiheit gesetzt, und theils ans Wasser übergegangen, theils in der erhärteten Masse eingeschlossen ist. Man kocht diese nach dem Pulvern mit Wasser aus, sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Gas, dampft zur Trockne ab, und entzieht dem kohlensauren Lithon durch Wasser, welches etwas Weingeist hält, das kohlensaure Kali. Die ausgekochte Masse, nochmals mit Kalk geglüht und wie oben behandelt, liefert bisweilen noch etwas Lithon. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 320).

7. Man glüht beim Verfahren im Grofsen 1 Th. Lepidolithpulver mit 2 Th. Kalk, der durch Wasser zu Pulver gelöscht ist, im Flammofen bis zum Zusammensintern, mengt die gepulverte Masse mit ihrem halben Gewicht Kalk, rührt sie mit Wasser zu einem Brei an, kocht diesen unter Ersetzung des Wassers längere Zeit, decanthirt, kocht den Rückstand nochmals mit $^1/_{10}$ Th. Kalk und mit Wasser, decanthirt, wäscht aus, sättigt die vereinigte filtrirte Flüssigkeit, welche Lithon und Kali mit wenig Kalk, Alaunerde und schweren Metalloxyden hält, mit Salzsäure, dampft ab, fällt Kalk und Alaunerde durch kohlensaures Ammoniak, fügt zum Filtrat so lange Kali, als noch eine Trübung entsteht, filtrirt, fällt die schweren Metalloxyde durch Hydrothiongas, filtrirt, dampft ab, glüht zur Zerstörung organischer Materie, löst in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und zieht das Chlorlithium mit absolutem Weingeist aus, welches das Chlorkalium ungelöst lässt. MITSCHERLICH (*Lehrbuch* 2, 85).

8. Man glüht ein Gemenge von 7 Th. gepulvertem Lepidolith und 2 Th. gebranntem Eisenvitriol einige Zeit gelinde, so dass es nicht in Fluss kommt, sondern nur zusammensintert, kocht die gepulverte Masse mit Wasser aus, befreit das Filtrat von Alaunerde, Eisen und Mangan durch Hydrothion-Ammoniak, dampft das Filtrat zur Trockne ab, entfernt durch gelindes Glühen das schwefelsaure Ammoniak, zerreibt den aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Lithon bestehenden Rückstand und zieht aus ihm

letzteres Salz durch nicht zu viel Wasser, dem etwas Weingeist beigefügt ist. Hält diese Lösung noch etwas schwefelsaures Kali, so ist die Reinigung durch Krystallisiren zu bewirken. Fuchs.

9. Man kocht gepulverten *Lepidolith* längere Zeit mit Vitriolöl, nimmt die Masse in Wasser auf, filtrirt, dampft ab, fällt die Erden durch kohlensaures Ammoniak und das Mangan durch Hydrothion-Ammoniak, entfernt den Ueberschuss des Hydrothion-Ammoniaks durch Einkochen, fällt die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt, filtrirt, dampft ab, glüht, kocht mit Wasser aus, filtrirt, dampft zur Trockne ab, zieht mit wenig kaltem Wasser das kohlensaure Kali aus, und verfährt mit dem ungelöst bleibenden kohlensauren Lithon entweder, wie bei 1 angegeben ist, oder man sättigt das kohlensaure Lithon mit Schwefelsäure, und fügt zu der Auflösung so lange Barytwasser, als dasselbe einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bewirkt, *wobei aller* Ueberschuss von Baryt zu vermeiden; hierauf filtrirt man und destillirt in einer Retorte das Wasser ab, wo Krystalle niederfallen, die dann geschmolzen werden. C. G. Gmelin.

Um nach dieser Weise im Grofsen zu verfahren, kocht man den Lepidolith mit Vitriolöl in thönernen Gefäfsen unter Umrühren mit einem Thonstabe zur Trockne ein, kocht die Masse im blanken Kupferkessel mit Wasser aus, dampft das Filtrat zur Trockne ab, löst in Wasser, fällt durch kohlensaures Ammoniak, dampft das Fltrat zur Trockne ab, verjagt durch Erhitzen in Glaskolben das schwefelsaure Ammoniak, zerschlägt diese, löst die Salzkuchen in Wasser, fällt die Schwefelsäure durch Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Hydrothiongas, filtrirt, dampft zur Trockne ab, löst in Wasser, entfernt den Rest der Schwefelsäure durch Bleizucker, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothion, filtrirt, dampft ab, glüht den Rückstand in einem Kupfertiegel, löst den geschmolzenen Kuchen von kohlensaurem Lithon und Kali in Wasser, filtrirt vom Kupferoxyd ab, dampft das Filtrat im Kupferkessel so weit ab, dass es beim Erkalten kohlensaures Lithon auschiefsen lässt, dampft die übrige Mutterlauge zur Trockne ab, und entfernt daraus durch kaltes Wasser das kohlensaure Kali. Joss (*J. pr. Chem.* 1, 139).

10. Man digerirt höchst feinen gepulverten Petalit, Spodumen, Apyrit oder Lepidolith einige Tage mit Vitriolöl, dampft dann zur Trockne ab, kocht die rückständige Masse wiederholt mit Wasser, filtrirt und fällt die Alaunerde durch kohlensaures Ammoniak, glüht die übrige Flüssigkeit nach dem Filtriren und Abdampfen, und verfährt weiter, wie bei 1, mit essigsaurem Baryt, Glühen u. s. w. Berzelius.

11. Man löst *Triphylin* in Salzsäure, verwandelt das Eisenoxydul durch Kochen unter Zusatz von Salpetersäure in Eisenoxyd, fällt durch Ammoniak das phosphorsaure Eisenoxyd, dann durch Hydrothion-Ammoniak das Manganoxydul, dampft zur Trockne ab und entfernt die Ammoniaksalze durch Glühen, wo, in Wasser aufzunehmendes, Chlorlithium bleibt. Fuchs (*J. pr. Chem.* 5, 319). — Dieses lässt sich durch Glühen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Lithon verwandeln, und dieses durch Behandeln mit Baryt in ätzendes. [Häufig hat man das so erhaltene Lithon noch von Bittererde zu befreien.]

Eigenschaften. Weifs, durchsichtig; schmilzt schon unter der Rothglühhitze, scheint sich in der Weifsglühhitze nicht zu verflüchtigen, C. GMELIN; von krystallischem Bruche; vom Geschmacke, der Aetzkraft und der alkalischen Wirkung auf Pflanzenfarben, wie Kali und Natron. ARFVEDSON.

β. *Lithonkrystalle.* — Scheiden sich aus der wässrigen Auflösung während ihres Abdampfens in kleinkörniger Gestalt. C. GMELIN.

γ. *Wässriges Lithon.* — Das Lithonhydrat zerfliefst nicht an der Luft, ARFVEDSON; es löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung auf; das Lithon ist viel weniger in Wasser löslich, als das Kali und Natron, und, wie es scheint, in heifsem nicht mehr, als in kaltem. C. GMELIN.

b. *Mit den Säuren erzeugt das Lithon die Lithonsalze.* Diese sind *farblos*, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind *leichter schmelzbar* als die entsprechenden Kali- und Natron-Salze, feuerbeständig, wenn die Säure nicht zu flüchtig, oder leicht zersetzbar ist. Mit kohlensaurem Natron auf Platinblech geschmolzen, bewirken sie dunkelgelbes Anlaufen desselben im Umfange, während kohlensaures Natron für sich diese Wirkung wenigstens in viel geringerem Grade zeigt. BERZELIUS. An Platindrath geschmolzen, färben sie die Löthrohrflamme carminroth. Auch wenn Kalisalz im Ueberschuss beigemengt ist, zeigt sich diese Färbung, aber bei Gegenwart von wenig Natronsalz stellt sich gelbe Färbung ein. H. ROSE. Weingeist, in welchem Lithonsalze gelöst, oder als Pulver fein vertheilt sind, verbrennt mit derselben carminrothen Flamme. C. GMELIN. Eben so mit der Auflösung der Salze getränktes Papier oder der mit feuchtem phosphor- oder essig-saurem Lithon getränkte Docht einer Kerze. TURNER (*Ed. Phil. J. of Sc.* 2, 267; 4, 113; auch *Schw.* 47, 41). — Alle Lithonsalze sind in Wasser löslich, jedoch das kohlensaure und das phosphorsaure Lithon und das phosphorsaure Lithon-Natron nur schwierig, daher die übrigen Lithonsalze, wenn sie nicht in zu viel Wasser gelöst sind, mit kohlensaurem Ammoniak, Kali oder Natron und mit phosphorsaurem Natron schwer lösliche Niederschläge erzeugen. Kohlensaures Natron fällt die Lithonsalze erst nach längerer Zeit. Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron fällt sie in der Kälte auch in längerer Zeit nicht, aufser bei Zusatz von Ammoniak, welches allmälig einen starken Niederschlag erzeugt. Aber das Gemisch eines Lithonsalzes mit phosphorsaurem Natron trübt sich beim Kochen oder beim Abdampfen, und beim Behandeln des trocknen Rückstandes mit Wasser bleibt das schwer lösliche phosphorsaure Lithon-Natron. Eine Salzlösung, welche sich mit Aetznatron in der Kälte oder mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze nicht trübt, aber beim Abdampfen mit phosphorsaurem Natron ein fast unlösliches weifses Pulver liefert, hält Lithon. Hierauf gründet sich die Erkennung und die Abscheidung des Lithons. BERZELIUS. Phosphorsaures Kali gibt selbst beim Kochen oder Abdampfen keinen Niederschlag, dagegen nach einiger Zeit einen starken bei Zusatz von Ammoniak. H. ROSE. — Kieselflusssäure fällt aus den Lithonsalzen schwer lösliches Fluor-

Silicium-Lithium, Berzelius, und Kohlensticksäure kohlensticksaures Lithon. H. Rose (*Anal. Chem.*). — Auch die concentrirte Lösung der Lithonsalze wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, Serullas, schwefelsaure Alaunerde, C. Gmelin, Zweifach-Chlorplatin, Kleesäure und Weinsäure. Arfvedson, C. Gmelin.

c. Mit Erden in den oben genannten Fossilien, aufser Triphylin. Alle lithonhaltige Fossilien ertheilen, wofern sie in Fluss kommen, der Löthrohrflamme eine Purpurfarbe; vorzüglich lebhaft, wenn sie mit einem Gemenge aus 1 Th. doppelt-flusssaurem Kali und $4\frac{1}{2}$ Th. doppelt-schwefelsaurem Kali am Platindrath vor dem Löthrohre behandelt werden. Turner. Auch wenig eines Gemenges von 1 Th. Flussspath und $1\frac{1}{2}$ Th. Salmiak gibt mit lithonhaltigen Fossilien erst eine grünliche, dann eine rothe Färbung der Flamme. Berzelius. — d. Es ist wenig in Weingeist löslich, welcher aus der wässrigen Lösung einen Theil des Lithons fällt. C. Gmelin.

B. *Lithiumhyperoxyd.*

Das Lithonhydrat und das kohlensaure Lithon scheinen sich, an der Luft geglüht, zum Theil in ein Hyperoxyd zu verwandeln, welches noch nicht rein dargestellt ist, welches aber grofse Neigung hat, an Platin Sauerstoff abzutreten, um vielleicht ein Platinoxydlithon zu erzeugen; kein Alkali greift den Platintiegel, worin es geglüht wird, so sehr an, wie das Lithon und kohlensaure Lithon, welche eine oberflächliche, dunkelgelbe oder olivengrüne Färbung des Platins bewirken. Berzelius. — Auch Silber wird vom schmelzenden kohlensauren Lithon angegriffen und gelöst. Kralovanszky.

Lithium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Lithon. — a. *Einfach.* — Das durchsichtige Lithonhydrat wird an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure undurchsichtig. C. Gmelin. — 1. Man fällt schwefelsaures Lithon durch essigsauren Baryt, filtrirt, dampft ab, und zerstört das essigsaure Lithon durch Glühen. — 2. Man löst in concentrirtem wässrigen Chlorlithium überschüssiges kohlensaures Ammoniak, und wäscht das gröfstentheils gefällte kohlensaure Lithon auf dem Filter mit Weingeist. Berzelius. — Das Salz ist weifs, schmilzt bei dunkler Glühhitze, Arfvedson, zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, Hermann, und gesteht beim Erkalten zu einer schmelzartigen Masse, Arfvedson; diese ist krystallisch, Turner, durchscheinend, und zerfällt in perlglänzende Bruchstücke, Hermann (*Pogg.* 15, 480). Schmeckt schwach, aber deutlich alkalisch, und bläut das geröthete Lackmuspapier, Arfvedson; die Lösung in 1000 Th. Wasser reagirt noch alkalisch. C. Gmelin.

			Hermann.	Schaff-gotsch.	C. Gmelin.	Kralo-vanszky
	Berechnung.					
LO	14,4	39,56	39	39,83	45,54	45,8
CO^2	22	60,44	61	60,17	54,46	54,2
LO,CO^2	36,4	100,00	100	100,00	100,00	100,0

Schiefst beim langsamen Abdampfen in kleinen, an der Luft schwach verwitternden Säulen an, Arfvedson; in perlglänzenden Würfeln, Kralovanszky. — Das geschmolzene Salz löst sich sehr schwer in Wasser auf, das gepulverte leichter; besonders wenn das Wasser heifs ist. 1 Th. kohlensaures Lithon bedarf **100** Th. kaltes Wasser zur Auflösung. Das kohlensaure Lithon tritt seine Kohlensäure an Baryt und Kalk ab; es zersetzt die *Ammoniak-*, *Kalk-*, *Bittererde-*, *Alaunerde-*, *Eisen-*, *Kupfer-* und *Silber-Salze*. Vauquelin. Es löst sich nicht in Weingeist. C. Gmelin.

b. *Saures*. — Mit kohlensaurem Lithon gesättigtes Wasser löst noch mehr davon auf, wenn man Kohlensäure hindurchleitet. Die Auflösung liefert beim Verdampfen eine krystallische Salzrinde, welche im Feuer stark verknistert, Arfvedson; nach C. Gmelin entweicht die überschüssige Kohlensäure schon beim Abdampfen, und es fällt einfachsaures Salz nieder.

Lithium und Boron.

Boraxsaures Lithon. — a. *Zweifach?* — Nach Arfvedson Krystalle, welche alkalisch schmecken und reagiren, im Feuer unter Aufblähen ihr Krystallwasser verlieren, und zu einem klaren Glase schmelzen, und welche leicht in Wasser löslich sind; — nach C. Gmelin durchsichtige, gummiartige Masse.

b. *Saures*. — Undeutlich krystallisirend, minder leicht in Wasser löslich, als a. C. Gmelin.

Lithium und Phosphor.

Phosphorsaures Lithon. — a. *Halb*. — Fällt aus der wässrigen Lösung des kohlensauren Lithons beim Zufügen von Phosphorsäure erst beim Erhitzen nieder, wo sich die Kohlensäure entwickelt; wird aus schwefelsaurem Lithon nicht durch Phosphorsäure, aber durch phosphorsaures Ammoniak gefällt, C. Gmelin; dagegen aus essigsaurem Lithon durch Phosphorsäure fast vollständig, Berzelius. — Weifses, lockeres, sehr schwer lösliches Pulver. C. Gmelin.

b. *Einfach*. — Beim langsamen Abdampfen der wässrigen Lösung in durchsichtigen Körnern anschiefsend; leicht in Wasser löslich. C. Gmelin.

Lithium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefellithium.* — Man glüht schwefelsaures Lithon mit Kohle in einer Retorte. Die Kohle darf nicht vorwalten, sonst entsteht eine pyrophorische Masse. — Das Schwefellithium löst sich leichter, als das Lithonhydrat, in Wasser und Weingeist. Berzelius.

B. *Hydrothion-Schwefellithium.* — Man leitet Hydrothiongas über glühendes kohlensaures Lithon. Die Masse ist in der Kälte blassgelb, in der Hitze dunkelbraun, und bei höherer Temperatur schmelzbar. Berzelius.

Gewässertes Hydrothion-Schwefellithium oder *Zweifach-Hydrothion-Lithon.* — Man sättigt die Lösung von A mit Hydrothion. Die farblose Lösung, in einer Retorte bis zur Syrupdicke abgedampft, setzt einige Krystalle von zufällig entstandenem kohlensauren Lithon ab, *und lässt dann*, im luftleeren Raume, welcher geglühte Pottasche enthält, abgedampft, eine verworrene Salzmasse, an der Luft feucht werdend, leicht in Weingeist löslich. Die wässrige Lösung liefert an der Luft lange Säulen, welche *gewässertem Zweifach-Schwefel-Lithium* entsprechen. Berzelius (*Pogg.* 6, 439).

C. *Mehrfach-Schwefellithium.* — Lithonhydrat, mit Schwefel zusammengeschmolzen, gibt eine gelbe, in Wasser lösliche Masse, die sich gegen Säuren gleich anderer Schwefelleber verhält. Vauquelin.

D. *Schwefelsaures Lithon.* — a. *Einfach.* — Darstellung bei der des Lithonhydrats; der etwa stattfindende Ueberschuss an Schwefelsäure ist durch Neutralisiren mit Ammoniak und Glühen zu entfernen. — Weifse Masse; schmilzt schwierig, aufser bei Gegenwart von, auch nur wenig Gyps, wo das Schmelzen schon unter der Glühhitze erfolgt. Schmeckt rein salzig; nicht bitter. Arfvedson.

	Trocken.		Hermann.	Pleischl.	C. Gmelin.	Vauquelin.	Kralovanszky.	Arfvedson.
LO	14,4	26,47	26	26,6	27,94	30,8	31,1	31,59
SO^3	40	73,53	74	73,4	72,06	69,2	68,9	68,41
LO, SO^3	54,4	100,00	100	100,0	100,00	100,0	100,0	100,00

Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in glänzenden rhombischen Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft (*Fig.* 93), Hermann, und langen Tafeln, welche an der Luft sehr schwach verwittern, C. Gmelin, beim Erhitzen verknistern und ihr Wasser verlieren, ohne in wässrigen Fluss zu kommen, sich sehr leicht in Wasser lösen, Arfvedson, in heifsem nicht merklich reichlicher, als in kaltem, Hermann, und auch leicht in Weingeist, Kastner (*Kastn. Arch.* 16, 322).

Krystallisirt.			Hagen.	Arfvedson.	C. Gmelin.	Hermann.	Vauquelin.
LO	14,4	22,71	22,61	26,87	27,25	85,7	87,5
SO^3	40	63,09	62,42	58,86	58,34		
HO	9	14,20	14,97	14,27	14,41	14,3	12,5
LO,SO^3+Aq	63,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0

b. *Saures.* — Durch Abdampfen von a mit Schwefelsäure und Glühen erhält man ein leichter schmelzbares Salz, Arfvedson, welches erst bei heftigem Glühen die überschüssige Säure in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas verliert. C. Gmelin. Aus seiner Auflösung in Wasser schiefst jedoch a in besonders schönen Krystallen an, nur durch anhängende Mutterlauge sauer reagirend. Arfvedson.

E. *Schwefelkohlenstoff-Schwefellithium* und *Hydrothiocarbon-Lithon.* — Die pomeranzengelbe Auflösung gibt beim Eintrocknen eine Salzmasse, die an der Luft noch leichter feucht wird, als das Kali- und Natron-Salz, und sich leicht in Wasser und auch in Weingeist löst. Berzelius.

Lithium und Selen.

Selenigsaures Lithon. — Schmilzt noch unter der Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden, perlglänzenden Masse, von grofsblättrigem Krystallgefüge erstarrt; wird an der Luft feucht. Berzelius (*Lehrb.* 4, 194).

Lithium und Iod.

Iodsaures Lithon. — Die wässrige Lösung gibt beim Abdampfen wasserfreie Salzrinden, in 2 Th. kaltem, in nicht viel weniger heifsem Wasser löslich. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 555).

Lithium und Brom.

Bromsaures Lithon. — Die wässrige Lösung, in der Evaporations-Glocke über Vitriolöl bis zum Syrup verdunstet, liefert Nadeln, die bei längerm Verweilen in der Glocke verwittern, aber an freier Luft rasch zerfliefsen. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 63).

Lithium und Chlor.

A. *Chlor-Lithium.* — Krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung an der Sonne in Würfeln, vom Geschmack des Kochsalzes, C. Gmelin, bleibt bei raschem Abdampfen als Salzrinde, Arfvedson. Schmilzt in der dunkeln Glühhitze, Arfvedson, und verdampft in der Weifsglühhitze, C. Gmelin; es ist flüchtiger als Chlorkalium, minder flüchtig

als Chlornatrium. H. Rose. In offenen Gefäfsen verdampft es schon bei schwachem Glühen, und verliert dabei etwas Chlor durch Bildung von etwas kohlensaurem Lithon. Hermann, H. Rose.

Vierfach-gewässertes Chlorlithium oder *dreifach-gewässertes salzsaures Lithon.* — Chlorlithium, an der Luft zerfliefsend, bildet allmälig grofse rectanguläre Säulen, mit 4 auf die Seitenkanten gesetzten Flächen zugespitzt [wohl isomorph mit gewässertem Chlornatrium u. s. w.]: bei raschem Krystallisiren entstehen federartig vereinigte Nadeln, wie beim Salmiak. Beim Erwärmen kommen die Krystalle in wässrigen Fluss, worauf sie trocknen. Auf Papier gelegt, oder mit den Fingern berührt, werden sie augenblicklich von der Berührungsstelle aus durch die ganze Masse undurchsichtig und zerfallen dann beim geringsten Stofs zu einem Krystallpulver. Hermann.

Das trockne und das gewässerte Chlorlithium zerfliefst äufserst rasch an der Luft, löst sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist, selbst absolutem, der dann mit rother Flamme verbrennt. C. Gmelin.

	Trocken.		Arfvedson.		Gewässert.		Hermann.
L	6,4	15,31	22,39	LCl	41,8	53,73	53,64
Cl	35,4	84,69	77,61	4HO	36	46,27	46,36
LCl	41,8	100,00	100,00	LCl,4Aq	77,8	100,00	100,00

B. *Ueberchlorsaures Lithon.* — Man löst kohlensaures Lithon in der wässrigen Säure, dampft zur Trockne ab, löst in Weingeist, welcher etwa beigemischtes Kalisalz zurücklässt, und lässt das Filtrat in der Darre verdunsten. — Lange durchsichtige zerfliefsliche Nadeln. Serullas.

Lithium und Fluor.

A. *Fluor-Lithium.* — Krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung in sehr kleinen, undurchsichtigen Krystallkörnern, welche bei anfangendem Glühen zu einer durchsichtigen, beim Gestehen wieder trübe werdenden, Masse schmelzen. Sehr schwer in Wasser löslich. Berzelius (*Pogg.* 1, 17).

B. *Flusssaures Fluorlithium.* — Kleine Krystalle, sehr sauer schmeckend. Lässt beim Glühen Fluorlithium. Löst sich schwierig in Wasser, jedoch leichter, als das Fluorlithium. Berzelius.

C. *Fluor-Boronlithium.* — Durch Fällung des flusssauren Boraxsäure-Baryts mit schwefelsaurem Lithon. Krystallisirt, langsam bei 40° abgedampft, in grofsen Säulen. Schmeckt wie das Natronsalz. Wird an der Luft feucht und flüssig, wobei sich kleine, rhomboedrische, schwer lös-

liche, nicht weiter untersuchte Krystalle abscheiden. Leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Lithium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Lithon.* — Rhombische Säulen, C. GMELIN, die in gelinder Hitze zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen; schmeckt wie Salpeter, ARFVEDSON, schmeckt sehr stechend, VAUQUELIN, C. GMELIN. Zerfliefst äufserst schnell an der Luft; auch in starkem Weingeist löslich. C. GMELIN.

B. *Phosphorsaures Lithon-Ammoniak.* — Fällt beim langsamen Abdampfen eines wässrigen Gemisches eines Lithonsalzes mit phosphorsaurem Ammoniak in durchsichtigen Körnern nieder. Bildet sich nicht bei überschüssiger Phosphorsäure oder zu verdünnter Lösung, bei deren Abdampfen Ammoniak entweicht. — Gleicht im Aeufsern dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak; schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter Verlust des Ammoniaks, worauf es sich mit salpetersaurem Kobaltoxyd blau färbt. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 213).

C. *Schwefelsaures Lithon-Ammoniak.* — Tafelförmige, leicht lösliche Krystalle, welche beim Glühen einfach-schwefelsaures Lithon lassen. ARFVEDSON.

Lithium und Natrium.

Phosphorsaures Lithon-Natron. — Bildet sich beim Abdampfen eines wässrigen Lithonsalzes mit phosphorsaurem Natron zur Trockne. Die Flüssigkeit trübt sich beim Abdampfen, aber erst beim völligen Eintrocknen scheint sich der gröfste Theil des Doppelsalzes zu bilden, der dann beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ungelöst zurück bleibt. Dampft man ein Lithonsalz mit metaphosphorsaurem oder pyrophosphorsaurem Natron ab, so trübt sich die Flüssigkeit in ersterem Falle stärker; aber nach völligem Abdampfen ist in beiden dieselbe Menge desselben Salzes gebildet. — Weifses, leichtes Pulver. Schmilzt vor dem Löthrohr auf Platindrath ziemlich leicht zu einer durchsichtigen Kugel, die beim Erstarren weifs, undurchsichtig und krystallisch wird; zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in dieselbe. — Wird durch Glühen mit ätzendem oder kohlensaurem Kalk zersetzt. Glüht man das Salz mit 3 Th. Kalkhydrat, so zieht kochendes Wasser das Lithon aus, durch Abdampfen, Abfiltriren vom kohlensauren Kalk, Sättigen des Filtrats mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Weingeist als Chlorlithium zu gewinnen. Es greift, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, womit es ein klares, beim Erkalten trüb werdendes Glas bildet, die aus Platin bestehende Unterlage nicht an; dagegen, mit kohlensaurem Kalk geschmolzen, dann mit Wasser befeuchtet, dann wieder geglüht. — Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, fast gar nicht in Wasser, welches phosphor-

saures Natron gelöst enthält. BERZELIUS (*Schw.* 44, 127; *Pogg.* 4, 246; *Lehrb.* 4, 192). — Löst sich in **1400** Th. Wasser von **15°**, in **1233** von **60°** und in **951** Th. von **100°**. BRANDES (*Schw.* 59, 359).

Geglüht, nach BERZELIUS.

NaO	31,2	26,66
LO	14,4	12,31
PO^5	71,4	61,03
NaO,LO,PO^5	117	100,00

Fernere Verbindung des Lithiums.

Mit Quecksilber.

VIERTES CAPITEL.

BARYUM.

Geschichte. Die ältern Chemiker unterschieden Kalk und Bittererde als sogenannte *Terrae absorbentes* von den *Erden im engern Sinne*; zu diesen *absorbirenden* oder *alkalischen Erden* wurde dann auch die 1774 von SCHEELE (*Opusc.* 2, 262) entdeckte Baryterde, und die später entdeckte Strontianerde gezählt. Seit FOURCROY hat man jedoch angefangen, diese Erden, zum Theil mit Ausnahme der Bittererde, als Alkalien zu betrachten, da sie deren vorzüglichste Charaktere besitzen, und sich von den früher betrachteten nur durch geringere Löslichkeit ihrer selbst und ihrer Verbindungen mit Säuren in Wasser auszeichnen, daher man sie als die *minder löslichen Alkalien*, oder als *erdige Alkalien* unterscheiden könnte. — H. DAVY stellte 1808 zuerst das Baryum, Strontium und Calcium dar, deren Verbindungen mit Quecksilber BERZELIUS u. PONTIN schon früher erhalten hatten.

Vorkommen. Als schwefelsaurer und als kohlensaurer Baryt; ferner im Barytocalcit, in gewissen Braunsteinarten, im Kreuzstein und Brewsterit. Auch finden sich Spuren von Baryt im Wasser von Pyrmont, BRANDES (*Schw.* 45, 369), von Kreuznach, LÖWIG und von Luhatschivitz, PLANIAVA.

Darstellung. 1. Mit Wasser zu einem Teige angemachtes und zu einer Schale geformtes Barythydrat oder kohlensaurer, salzsaurer oder salpetersaurer Baryt wird auf eine Platinplatte gestellt, welche mit dem positiven Pole einer Volta'schen Batterie von **500** Paaren in Verbindung steht, und mit Quecksilber gefüllt, in welches der negative Drath der Batterie taucht (I, 405, unten). Das so erhaltene Baryumamalgam wird in einer, Steinöldampf enthaltenden, verschlossenen Röhre von bleifreiem Glase so lange erhitzt, bis

alles Quecksilber sublimirt ist. H. Davy. — Ist das Barythydrat mit Quecksilberoxyd gemengt, so erhält man mehr Amalgam. H. Davy. — Hare (*N. Bibl. univ.* 23, 200; auch *J. pr. Chem.* 19, 249) stellte auf ähnliche Weise mit 2 Batterien, jede aus 100 Paaren bestehend, über 100 Quadratfufs Zink enthaltend, aus feuchtem salzsauren Baryt, der mit einer Frostmischung umgeben war, das Amalgam dar, und entfernte aus diesem das Quecksilber durch Glühen in einem eisernen Tiegel, mit eisernem Helm versehen und luftleer gepumpt. — 2. Unrein erhält man das Baryum nach H. Davy, indem man Kaliumdämpfe über glühenden Baryt oder Chlorbaryum leitet. — 3. Man setzt salpetersauren oder reinen Baryt in einer Kohlenvertiefung oder auf einem Schiefer einem brennenden Strome von Knallgas aus, welches aus 3 Maafsen Wasserstoffgas auf 1 M. Sauerstoffgas gemengt ist. Es entstehen unter Aufbrausen glänzende, weifse Kügelchen metallischen Baryums. Der Baryt muss wasserfrei seyn; auch muss das Knallgas nicht durch Wasser, sondern durch Oel gesperrt seyn, sonst erhält man eine durchscheinende Glas- oder Horn-ähnliche Masse. Clarke (*Gilb.* 62, 363; *Schw.* 18, 246; 21, 385; *Ann. Phil.* 17, 419).

Eigenschaften. Silberweifs, weniger, als Gusseisen, glänzend. Sinkt, obgleich mit Gasblasen umgeben, schnell im Vitriolöl nieder. Ductil; lässt sich schwierig platt drücken. Schmilzt unter der Glühhitze; verflüchtigt sich nicht beim Glühen. H. Davy (*Phil. Transact.* 1808, 343). — Von der Farbe und dem Glanze des Eisens, von 4,0 oder etwas mehr spec. Gewicht. Clarke.

Verbindungen des Baryums

Baryum und Sauerstoff.

A. *Baryt.* BaO.

Baryumoxyd, Schwerspatherde, Schwererde, Baryterde, Terra ponderosa, Barytes, Terre pesante, Terre barotique, Baryte, Protoxyde de Baryum.

Bildung. Baryum überzieht sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft mit einer weifsen Rinde von Baryt, und zerfällt zu weifsem Pulver. H. Davy, Clarke. Die Oxydation erfolgt fast augenblicklich, indem zuerst ein strohgelber Ueberzug, dann eine dickere Oxydschicht entsteht, so dass das Auge, um die Metallfarbe wahrzunehmen, dem Strich der Feile oder des Polirstahls folgen muss. Hare. — Gelinde erhitzt, verbrennt es an der Luft mit dunkelrothem Lichte, H. Davy; im Knallgasgebläse mit chrysolithgrüner Flamme, Clarke. — Mit Wasser bildet es unter heftigem Aufbrausen von Wasserstoffgas Barytwasser. H. Davy, Clarke. Nach dem Aufbewahren unter Steinöl erfolgt das Aufbrausen viel langsamer, weil das Baryum mit einer Harzschicht bedeckt ist. Hare. — In Vitriolöl wird es unter Wasserstoffgasentwicklung zu schwefelsaurem Baryt. H. Davy.

Darstellung. 1. Der salpetersaure Baryt wird in einem Platin- oder Thon-Tiegel oder in einer Porcellanretorte bis

zur vollkommnen Zersetzung zuerst gelinde, zuletzt kurze Zeit heftig geglüht. VAUQUELIN. — Man bringt den Tiegel in einem gut ziehenden Windofen zu starkem Glühen, wirft einige Löffel voll gepulverten salpetersauren Baryt hinein, deckt zu, glüht, bis die Masse ganz fest geworden ist, wirft wieder salpetersauren Baryt hinein u. s. f., bis der Tiegel zur Hälfte mit Baryt gefüllt ist. Bei zu viel salpetersaurem Baryt auf einmal würde die Masse übersteigen. — Aus dem Platintiegel lässt sich der Baryt nicht gut ablösen; auch mischt sich nach BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 243) dem Baryt viel Platinoxyd bei. Vom irdenen Tiegel, den man nach dem Erkalten zerschlägt, nimmt der Baryt etwas Kieselerde, Alaunerde, Eisen und Mangan auf. — Bei zu langem Glühen zieht der Baryt Kohlensäure und Sauerstoff an. — 2. Kohlensaurer Baryt wird, mit $\frac{1}{10}$ Kienrufs oder Kohle gemengt, etwa noch mit Traganthschleim oder fettem Oel zu einem Teige gemacht, und in einem mit Kienrufs gefütterten, gut verschlossenen Thontiegel weifsgeglüht. PELLETIER. Hier bleibt der Baryt leicht entweder mit Kohle oder mit kohlensaurem Baryt gemengt; auch erzeugt sich etwas Cyanbaryum, wofern die Kohle nicht völlig stickstofffrei ist. — 3. Man glüht im heftigsten Essenfeuer kohlensauren Baryt im Platintiegel bis zum Schmelzen. ABICH.

Eigenschaften. Nach 1 u. 2 grauweifse, porose, zerreibliche Masse; nach 3 dunkelgrau, mit bläulicher Oberfläche, fest zusammenhängend. Spec. Gewicht 4,000 FOURCROY, 4,7322 ungefähr, KARSTEN. — Schmilzt erst im heftigsten Essenfeuer, ABICH; vor dem Knallgasgebläse zu einer bleifarbigen Schlacke, die sich an der Luft mit einem weifsen Pulver bedeckt, CLARKE. Leitet nicht die Elektricität. — Schmeckt ätzend und alkalisch; reagirt alkalisch auf die Pflanzenfarben; wirkt ätzend auf organische Stoffe, jedoch in geringerem Maafse, als Kali und Natron, und zeigt, auch abgesehen von der Aetzkraft, giftige Wirkungen.

	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY.
Ba	68,6	89,56	89,55	89,7
O	8	10,44	10,45	10,3
BaO	76,6	100,00	100,00	100,0

(BaO = 856,88 + 100 = 956,88. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch Elektricität. — 2. Durch Kalium in der Glühhitze. — 3. Durch Wasserstoffgas in der Hitze des Knallgasgebläses. — 4. Durch Phosphor, Schwefel und Wasserstoffsäuren. — 5. Leitet man über in einer Röhre erhitzten Baryt Schwefelkohlenstoffdampf, so kommt er ins Glühen, und verwandelt sich in ein Gemenge von Schwefelbaryum und kohlensaurem Baryt. BERZELIUS ($3BaO + CS^2 = 2BaS + BaO, CO^2$).

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. Barythydrat. — Baryt zerfällt, mit Wasser angefeuchtet, unter Erhitzung, die bis zum Glühen und Schmelzen des gebildeten Hydrats gehen kann. DÖBEREINER (*Schw.* 6, 367). Der in einem Platintiegel geschmolzene Baryt zieht so begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an, dass er den Tiegel ausdehnt. ABICH. — Man erhält das Hydrat durch Schmelzen der Baryt-

krystalle im Silbertiegel bis zum Glühen. — Weifses Pulver, oder geschmolzene weifse Masse, von krystallischem Gefüge; *bei* gelinder Glühhitze zu einem Oele schmelzend.

	Berechnung.	
BaO	76,6	89,5
HO	9	10,5
BaO,HO	85,6	100,0

Verliert durch heftiges Glühen nichts von seinem Wasser, aufser sofern Kohlensäure an dessen Stelle tritt, BUCHOLZ u. GEHLEN (*N. Gehl.* 4, 258); zeigt im stärksten Gebläsefeuer Gewichtsverlust, ABICH. Zieht sich, auf Kohle geglüht, unter Schmelzen und (von Zersetzung des Wassers herrührendem) heftigen Kochen in dieselbe, eine harte Masse bildend. BERZELIUS.

β. Barytkrystalle. — 1. Man löst Baryt, nach 1, 2 oder 3 bereitet, in heifsem Wasser und lässt krystallisiren. *Man kann zu diesem Zwecke 1 Th. salpetersauren Baryt mit 1 bis 2 Th.* Schwerspathpulver mengen und glühen; die Masse bläht sich auch bei raschem Erhitzen nicht auf. MOHR (*Ann. Pharm.* 27, 27). — Oder man glüht 1 Th. salpetersauren Baryt mit ½ bis ⅔ Th. Eisenfeile bis zur völligen Zersetzung. ARTUS (*J. pr. Chem.* 6, 172); WITTSTEIN (*Repert.* 65, 359). — 2. Man kocht das durch Glühen von 4 Th. Schwerspath mit 1 Th. Kohle erhaltene und in Wasser gelöste Schwefelbaryum mit 1 Th. Kupferoxyd, bis die Flüssigkeit völlig entfärbt ist, und, bei überschüssiger Essigsäure, Bleisalze nicht mehr fällt, filtrirt vom Schwefelkupfer ab und lässt krystallisiren. DARCET, A. VOGEL (*N. Tr.* 3, 2, 545). *Die* Flüssigkeit hält etwas Kupferoxyd gelöst. H. ROSE (*Pogg.* 12, 78). — 3. Man schlägt aus wässrigem salzsauren, salpetersauren oder essigsauren Baryt durch Kali in der Kälte Barytkrystalle nieder, welche man so lange mit eiskaltem Wasser oder mit Weingeist aussüfst, bis alles Kalisalz entzogen ist, dann in heifsem Wasser löst und krystallisiren lässt. ANFRYE u. DARCET (*A. Gehl.* 3, 325); KIRCHHOFF (*A. Gehl.* 4, 658); PESSINA (*Brugn. Giorn.* 17, 265). — Wasserhelle, 4seitige oder gedrückt 6seitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen. — Die Krystalle, auf 100° erhitzt, schmelzen, verlieren Wasser und lassen eine weifse zerreibliche Masse, welche 20,07 Proc. (2 At.) Wasser hält; diese, im Tiegel geglüht, kommt unter heftigem Aufschäumen in Fluss und lässt ruhig schmelzendes Barythydrat. SMITH (*Phil. Mag. J.* 9, 87; auch *Pogg.* 39, 196). Der Verlust der Krystalle beim Glühen beträgt 50 Proc. BUCHOLZ.

	Berechnung.		SMITH.	R. PHILLIPS.	NOAD.	H. ROSE.	DALTON
BaO	76,6	48,61	48,21	47,28	46,94	46,66	30
9HO	81	51,39	51,79	52,72	53,06	53,34	70
BaO,9Aq	157,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100

H. ROSE und NOAD nehmen zufolge ihrer Analysen 10 At. Wasser in den Krystallen an; doch müsste es dann 54 Proc. betragen; auch gibt NOAD zu, in den ihm von SMITH zugesandten nur 9 At. Wasser gefunden zu haben; es bleibt daher zu entscheiden, ob die wasserärmern

Krystalle Wasser verloren haben, oder, was wahrscheinlicher ist, ob die wasserreichern Mutterlauge eingeschlossen halten.

γ. *Barytwasser.* — Das Barythydrat löst sich in 20 *Th.* kaltem, in 2 kochendem Wasser auf. H. Davy. 1 Th. trockner Baryt löst sich bei 13° in 35, bei 47° in 7,5 und bei 70° in 5,6 Th. Wasser. Osann. — Farblose Auflösung, nicht durch Weingeist fällbar, welche sich an der Luft mit Häuten kohlensauren Baryts überzieht, und zuletzt zu reinem Wasser wird.

b. Mit den Säuren bildet er die *Barytsalze.* Der Baryt hat zu vielen Säuren von allen salzfähigen Basen die gröfste Affinität. — Zur Darstellung der übrigen Barytsalze dient seltner der Witherit, gewöhnlich der reichlich vorkommende Schwerspath, den man durch Glühen mit Kohle in Schwefelbaryum verwandelt, welches, in Wasser gelöst und filtrirt, durch die Säure, deren Salz man bilden will, zersetzt wird. Die Barytsalze sind von allen Salzen der Alkalien die specifisch schwersten; sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; die löslichen zeigen giftige Eigenschaften. — Viele Barytsalze ertheilen der Weingeistflamme eine grüngelbe Farbe. Die meisten lösen sich nicht oder kaum in Wasser, aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure. — Barytsalze, welche keine Metallsäure halten, mit kohlensaurem Natron in der äufsern Löthrohrflamme auf Platinblech geschmolzen, bilden ein durchsichtiges Glas, welches sich beim Erkalten trübt; auf Kohle geschmolzen, zieht sich das Gemisch in dieselbe. (Unterschied von Kalk und Erden, welche sich nicht im kohlensauren Natron lösen und welche auf der Kohle zurückbleiben.) Plattner (*J. pr. Chem.* 16, 467). — Die in Wasser oder Salpetersäure aufgelösten Barytsalze geben auch in sehr verdünnter Gestalt mit Schwefelsäure und mit schwefelsauren Salzen einen weifsen, feinpulvrigen Niederschlag, bei grofser Verdünnung oder Säureüberschuss erst nach einiger Zeit, der sich in Salz- oder Salpeter-Säure nicht löst. Auch die wässrige Lösung des schwefelsauren Kalks fällt die Barytsalze. — Eine Lösung von salpetersaurem Baryt, welche auf 1 Th. Baryt 25000 Th. Wasser hält, trübt sich mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron stark, bei 50000 bis 100000 Th. Wasser schwach, bei 200000 bis 400000 Th. erst nach einigen Minuten, bei 800000 Th. nicht mehr. Lassaigne (*J. Chim. med.* 8, 526). Eine Lösung von salzsaurem Baryt, welche auf 1 Th. Baryt 71000 Th. Wasser hält, trübt sich mit schwefelsaurem Natron in $^1/_2$ Stunde. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 50). — Kieselflusssäure gibt mit Barytsalzen nach einiger Zeit einen krystallischen, in Salz- und Salpeter-Säure fast unlöslichen Niederschlag. Eine Lösung von salzsaurem Baryt, welche 1 Th. Baryt auf 3800 Th. Wasser hält, gibt mit Kieselflusssäure noch eine leichte Fällung. Harting. — Einfach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt die gelösten Barytsalze in weifsen, in Salz- oder Salpeter-Säure unter Aufbrausen löslichen Flocken. Zweifach-kohlensaures Kali fällt ihre concentrirtere Lösung, nicht die sehr verdünnte, aufser beim Erhitzen. — Borax gibt nur bei einiger Concentration, halb-phosphorsaures oder arsen-

saures Natron auch bei grofser Verdünnung weifse Flocken, in Salz- und Salpeter-Säure leicht löslich. Einfach-phosphorsaures Natron fällt sie nicht. — Iodsaures Natron fallt aus ihnen den Baryt vollständig, als iodsauren, als weifses körniges Pulver, leicht in Salzsäure löslich. — Chromsaures Kali fällt die Barytsalze gelb und auch bei grofser Verdünnung vollständig. — Einfach-kleesaures oder weinsaures Ammoniak, Kali oder Natron gibt mit ihnen weifse, in verdünnter Salzsäure lösliche Niederschläge. — Freie Kleesäure und zweifach-kleesaures Kali fällt blofs aus concentrirten Lösungen nach einiger Zeit krystallischen zweifach-kleesauren Baryt. Bernsteinsaure Alkalien fällen die concentrirten Lösungen sogleich, die verdünnten erst nach einiger Zeit. — Wässriges Einfach-Cyan-Eisenkalium fällt die Lösung, wofern sie nicht zu verdünnt ist, gelbweifs. — Ueberchlorsäure und Hydrothion-Ammoniak fällen nicht die Barytsalze.

c. *Mit einigen Erden und schweren Metalloxyden.* — d. *Mit einigen Stoffen des organischen Reichs.*

B. *Baryumhyperoxyd.* BaO^2.

Baryt, in einer Glas- oder Porcellan-Röhre bis zum schwachen Glühen erhtzt, absorbirt das durchgeleitete Sauerstoffgas schnell, Gay-Lussac u. Thénard, und zwar, wie Thénard (*Ann. Chim. Phys.* 8, 308) vermuthete, und Rammelsberg (*Pogg.* 44, 588) bestätigte, nimmt 1 At. Baryt hierbei noch 1 At. Sauerstoff auf. — *Darstellung.* 1. Nach Thénard (I, 527). — 2. Man streut auf schwach glühenden Baryt chlorsaures Kali nach und nach in kleinen Mengen. Hierdurch kommt der Baryt ins Glühen. Man kann die erkaltete Masse durch Waschen mit kaltem Wasser vom beigemengten Chlorkalium befreien, dann bleibt Baryumhyperoxydhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu trocknen. Liebig u. Wöhler (*Pogg.* 26, 172). — Quesneville (*Ann. Chim. Phys.* 36, 108; auch *Pogg.* 10, 620) glüht salpetersauren Baryt in einer mit Welter'scher Sicherheitsröhre versehenen Porcellanretorte nur so lange, bis sich keine Untersalpetersäure mehr, sondern blofs noch Sauerstoffgas entwickelt; der Rückstand ist Hyperoxyd, frei von Salpetersäure. [Hierbei möchte salpetrigsaurer Baryt erhalten werden.]

	Berechnung.	
Ba	68,6	81,09
2 O	16	18,91
BaO^2	84,6	100,00

Das Hyperoxyd ist dunkler grau und etwas schmelzbarer, als das Oxyd. Gay-Lussac u. Thénard. — Verwandelt sich in heftiger Hitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Baryt; zersetzt sich mit warmem Wasser in Sauerstoffgas und Barytwasser; mit kohlensaurem Gas in Sauerstoffgas und kohlensauren Baryt; mit Wasserstoffgas beim Erhitzen, unter Funkensprühen, in Barythydrat. Auch entziehen ihm Kohle, Boron, Phosphor, Schwefel und Me-

talle in der Hitze, Hydrothion in der Kälte den überschüssigen Sauerstoff. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — In wässrigen Säuren löst sich das Hyperoxyd zu einem Barytsalze auf, während sein überschüssiger Sauerstoff an einen Theil des Wassers tritt, und denselben in Wasserstoffhyperoxyd verwandelt.

Das Baryumhyperoxyd bildet mit Wasser, in welchem es sich ohne Erhitzung vertheilt, das *Baryumhyperoxyd-Hydrat* als weifses Pulver. Dieselbe Verbindung fällt, wenn man in der Kälte überschüssiges Barytwasser zu reinem oder zu salzsaurem oder salpetersaurem Wasserstoffhyperoxyd bringt, in perlglänzenden Schuppen nieder, welche sich schon durch Wasser von 100° in Sauerstoffgas und Barytwasser zersetzen, und die in kälterem Wasser nur wenig löslich sind. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, 312). — Das Hydrat scheint 6 At. Wasser zu enthalten. LIEBIG u. WÖHLER.

Baryum und Kohlenstoff.

A. *Kohlensaurer Baryt.* — a. *Einfach.* — Findet sich in der Natur als *Witherit.* — Bildet sich schnell, wenn man Baryt, Baryt-Hydrat, -Krystalle oder -Wasser der Luft aussetzt.

Darstellung. 1. Man fällt wässrigen salzsauren oder salpetersauren Baryt durch kohlensaures Ammoniak und wäscht den Niederschlag aus. — 2. Man fällt wässriges Schwefelbaryum durch kohlensaures Natron, welches frei von schwefelsaurem ist, und wäscht aus. Dieser Niederschlag kann leichter eine Schwefelverbindung, und, wenn man kohlensaures Kali zur Fällung anwendet, auch Kieselerde enthalten. — 3. Man füllt einen Tiegel mit dem Gemenge von 10 Th. Schwerspath, 2 Th. Kohle und 5 Th. Pottasche, glüht ihn mehrere Stunden lang stark roth, bis die Masse zusammengeschmolzen ist, schöpft sie aus, füllt den Tiegel wieder u. s. w. Die zerstofsene Masse, durch Wasser vom Schwefelkalium befreit, lässt unreinen kohlensauren Baryt. Dieser dient, um mittelst der Auflösung in verschiedenen Säuren andere Barytsalze darzustellen [die jedoch eisenhaltig werden]. ANTHON (*Repert.* 59, 326). vgl. OTTO (*Ann. Pharm.* 26, 92). — Um Krystalle von kohlensaurem Baryt zu erhalten, hängt man in ein Gemisch aus Barytwasser und wässrigem Kali einen Beutel, der Barytkrystalle enthält, und lässt die Luft einwirken. ZOEGA (*Kastn. Arch.* 2, 17).

Krystallsystem des Witherits 3 u. 3gliedrig; Hauptform: wenig stumpfes Rhomboeder. *Fig.* 141, 137, 138 u. a. $r^5 : r^5 = 91° 54'$; $r^1 : r^5 = 88° 6'$; $r : \sigma = 143° 23'$ u. s. f. HAUY. Spec. Gew. 4,301 MOHR, 4,3919 KARSTEN. Der künstliche erscheint meistens als ein zartes, weifses Pulver. — Schmilzt in heftigem Gebläsefeuer, ABICH, und im Knallgasgebläse, PFAFF. Fein gepulvert bläut er geröthetes Lackmus und grünt die Farbe der Veilchen. PLEISCHL. — Geschmacklos, giftig.

	Berechnung.		Schaffgotsch.	Berzelius.	Kirw., Pellet., Klapr., Clem., Desorm., Bérard.	Bucholz.	Withering.	Berthollet.	Fourcroy.
BaO	76,6	77,69	77,63	77,9	78	79,94	78,6	79	90
CO^2	22	22,31	22,37	22,1	22	20,06	21,4	21	10
BaO,CO^2	98,6	100,00	100,00	100,0	100	100,00	100,0	100	100

Auf der mit Sauerstoffgas angefachten Kohle verflüchtigt er sich unter gelblichem Schein. — Beim anderthalbstündigen Schmelzen im heftigsten Gebläsefeuer verliert er alle Kohlensäure, ABICH (*Pogg.* 23, 314); er verliert sie bei schwächerem Glühen, wenn man Wasserdämpfe darüber leitet, welche Hydrat erzeugen. PRIESTLEY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 2, 180). Schmilzt vor dem Löthrohr leicht zu einem klaren Glase [von Hydrat?], welches beim Erkalten weifs und undurchsichtig wird; verhält sich auf der Kohle gleich dem Hydrat. BERZELIUS. — Zersetzt in der Kälte, bei Gegenwart von Wasser und Schütteln, schon in ½ Stunde vollständig sein gleiches Gewicht schwefelsaures Kali und sein doppeltes krystallisirtes Glaubersalz in schwefelsauren Baryt und kohlensaures Kali oder Natron (*Schema* 93), während in der Hitze der umgekehrte Erfolg eintritt. KÖLREUTER (*Mag. Pharm.* 8, 181). Die Zersetzung des schwefelsauren Kali's oder Natrons in der Kälte erfolgt selbst bei gleichen Theilen und 24stündiger Einwirkung nur sehr unvollständig. GOSSMANN (*Repert.* 61, 49). — Der kohlensaure Baryt löst sich leicht in kaltem wässrigen salzsauren, salpetersauren oder bernsteinsauren Ammoniak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 7, 453); BRETT (*Phil. Mag. J.* 10, 96); WITTSTEIN (*Repert.* 57, 18); WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 315). Wendet man anhaltendes Kochen an, so ist auf 1 At. kohlensauren Baryt nur 1 At. Salmiak nöthig, und es verflüchtigt sich dabei kohlensaures Ammoniak. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* 9, 540), DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 251). — Der kohlensaure Baryt löst sich in 4304 kaltem, in 2304 kochendem Wasser auf. FOURCROY (*Ann. Chim.* 4, 64). Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch auf Pflanzenfarben. BRACONNOT, PLEISCHL. Er löst sich nicht in wässrigen Lösungen der Kali- und Natron-Salze.

b. *Anderthalb.* — Man fällt salzsauren Baryt in der Kälte durch wässriges anderthalb-kohlensaures Kali. — Der Niederschlag ist löslicher in Wasser, als a. BOUSSINGAULT. (*Ann. Chim. Phys.* 28, 288).

	Berechnung.		BOUSSINGAULT.
2BaO	153,2	69,89	68,5
$3CO^2$	66	30,11	31,5
$2BaO,3CO^2$	219,2	100,00	100,0

c. *Zweifach.* — Nur in wässriger Gestalt darstellbar. 1. Wässrige Kohlensäure löst nach FOURCROY $^1/_{830}$ kohlensauren Baryt auf. — 2. Durch Vermischen eines auflöslichen Barytsalzes mit zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron erhält man sauren kohlensauren Baryt, der bei viel Wasser

gänzlich in ihm aufgelöst bleibt. BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 261); LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 23, 191). Die Auflösung reagirt auf Lackmus und Veilchen alkalisch. PLEISCHL.

Baryum und Boron.

Boraxsaurer Baryt. — a. *Einfach.* — Man fällt salzsauren Baryt durch einfach-boraxsaures Kali. Der Niederschlag löst sich etwas in kaltem Wasser, noch mehr in heifsem. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Durch Fällen der Boraxlösung mit überschüssigem Barytsalz und Auswaschen des Niederschlags. Dieser erscheint in wasserhaltigen lockern Flocken, zu einem zarten weifsen Pulver austrocknend, welches in der Glühhitze unter Verlust des Wassers zu einem grauen, durchsichtigen Glase schmilzt. Reagirt auf Pflanzenfarben schwach alkalisch.

Geschmolzen.			TÜNNERMANN.	L. GMELIN.	BERZELIUS.	THÉNARD
BaO	76,6	52,39	52,79	54,9	55,8	57,8
$2BO^3$	69,6	47,61	47,21	45,1	44,2	42,2
$BaO, 2BO^3$	146,2	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0

Ungeglüht.			TÜNNERMANN.
BaO	76,6	46,65	46,71
$2BO^3$	69,6	42,39	41,79
2HO	18	10,96	11,50
$BaO, 2BO^3 + 2Aq$	164,2	100,00	100,00

Fällt man salzsauren Baryt durch überschüssigen Borax, so hält der geglühte Niederschlag 48,31 Proc. Baryt und 51,79 Proc. Boraxsäure. TÜNNERMANN.

Verhält sich gegen schwefelsaures Kali und Natron in der Kälte gleich dem kohlensauren Baryt. KÖLREUTER. — Löst sich in einigen 100 Theilen kaltem Wasser auf; die in der Hitze bereitete Auflösung lässt beim Erkalten einen Theil des Salzes als ein weifses Pulver fallen; Kohlensäure fällt daraus nach BERZELIUS kohlensauren Baryt. Löst sich leicht in kaltem wässrigen salzsauren oder salpetersauren Ammoniak, BRETT, WACKENRODER, und in salzsaurem Baryt, H. ROSE.

c. *Sechsfach.* — Sechsfach-boraxsaures Ammoniak gibt mit Barytsalzen einen weifsen Niederschlag, in viel Wasser mit alkalischer Reaction löslich. LAURENT.

Baryum und Phosphor.

A. *Phosphor-Baryum.* — Sonst *Phosphor-Baryt.* — Man erhält es mit phosphorsaurem Baryt gemengt, indem man Phosphordämpfe über in einer Glasröhre rothglühenden Baryt leitet. Man bringt in das zugeschmolzene Ende eines Glasrohrs von ¼ bis ½ Zoll Weite trocknen Phosphor, hierauf, 2 Zoll davon entfernt,

Stücke von Baryt, erhitzt den Theil der horizontalliegenden Röhre, welcher den Baryt enthält, zwischen Kohlen zum gelinden Glühen und bringt dann mittelst Kohlenfeuers oder der Weingeistlampe den Phosphor in gelindes Kochen, bis er verflüchtigt ist. — Entfernt man zuvor mittelst eines Stroms von Wasserstoffgas aus der Röhre alle Luft, und leitet dann den Phosphordampf, mit Wasserstoffgas gemengt, über den Baryt, so nehmen 74,04 Th. Baryt 25,96 Th. Phosphor auf = 7 At. Baryt auf 6 At. Phosphor, indem 5 At. Einfach-Phosphorbaryum und 1 At. halbphosphorsaurer Baryt entstehen ($7BaO + 6P = 5BaP + 2BaO,PO^5$). Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 32, 364). [Sollte nicht $3Ba,PO^5$ entstehen, nach der Formel: $8BaO + 6P = 5BaP + 3BaO,PO^5$.] — Braunschwarz, metallglänzend, ziemlich hart. Dumas. Leichtflüssig. — Zersetzt sich in Wasser in Phosphorwasserstoffgas und in unterphosphorigsauren Baryt. Dulong. Wird durch Chlor in der Kälte nicht merklich zersetzt, aber beim Erhitzen unter Erglühen in Chlorphosphor, Chlorbaryum und phosphorsauren Baryt. Dumas.

B. *Unterphosphorigsaurer Baryt.* — 1. Man zersetzt Phosphorbaryum durch Wasser, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Dulong. — 2. Man kocht Barytwasser mit Phosphor, bis sich kein Phosphorwasserstoffgas mehr entwickelt, filtrirt vom zugleich erzeugten phosphorsauren Baryt ab, verdunstet im Vacuum über Vitriolöl, löst die bleibende, nicht krystallische Masse in heifsem Wasser und kühlt ab. H. Rose. Da das förmliche Kochen des Barytwassers mit dem Phosphor unnöthig ist, so kann man den Kolben fast ganz mit Flüssigkeit füllen und ihn in die Wärme setzen, und dadurch die Explosion verhüten, welche das Phosphorwasserstoffgas mit der Luft bewirkt. Wurtz. [Eine gusseiserne Flasche möchte dienlich sein.] — Statt Barytwasser dient auch die Lösung des gewöhnlichen Schwefelbaryums, welche mehr als 1 At. Schwefel zu enthalten pflegt, schon in der Kälte wirkt und ihre gelbe Farbe verliert, indem der Phosphor den überschüssigen Schwefel entzieht, und sich dann mit Wasser in Hydrothion, welches an das Einfach-Schwefelbaryum tritt, und in unterphosphorige Säure zersetzt. Beim Erwärmen erfolgt heftige Entwicklung von leichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoffgas, später auch von etwas Hydrothiongas. Zuletzt erhält man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt und von Hydrothion-Schwefelbaryum, welches nicht durch Phosphor zersetzt wird. Man zerstört dieses durch Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. So erhält man Salz b. Wurtz.

a. *Mit 2 At. Wasser.* — 1. Krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum über Vitriolöl, welches schon mit Wasser beladen ist, H. Rose; dessgl. aus der Lösung in überschüssiger unterphosphoriger Säure, von welcher nichts in die Krystalle eingeht, so dass sie nach dem Waschen neutral sind. Wurtz. — 2. Bleibt beim Austrocknen des Salzes b bei 100° zurück. Wurtz. — Nach 1) glänzende quadratische Tafeln. Wurtz.

b. *Mit 3 At. Wasser.* — Krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässrigen Lösung, H. Rose; oder bei behutsamem Versetzen derselben mit Weingeist bis zu anfangender Trübung und Hinstellen, Wurtz. — Perlglänzende bieg-

same Säulen. H. Rose. Weifse Nadeln, in trocknem Zustande luftbeständig, bei 100° 6,28 Proc. Wasser verlierend. — Beim Erhitzen entwickelt das Salz zuerst Wasser, dann viel leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, dann ein wenig schwerentzündliches und lässt 80,14 Proc. eines röthlichen Gemenges von wenig Phosphoroxyd mit halbphosphorsaurem Baryt. H. Rose. (2(BaO,2HO,PO) = 2BaO,PO^5 + PH^3 + HO.) — Die concentrirte Lösung, mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt viel Wasserstoffgas unter Fällung von phosphorigsaurem Baryt. Wurtz. (2(BaO, 2HO, PO) + 2KO = 2BaO,PO^3 + 2KO,PO^3 + 4H.)

Das Salz b löst sich in 3,5 Th. kaltem, in 3 Th. kochendem Wasser, Wurtz; nicht in Weingeist, H. Rose. vgl. Dulong (*Ann. Chim. Phys.* 2, 141); H. Rose (*Pogg.* 9, 370; 12, 83); Wurtz (*Ann. Pharm.* 43, 323).

Mit 2 At. Wasser.		H. Rose α.		Mit 3 At. Wasser.			Wurtz β.	H. Rose γ.
BaO	76,6	57,16	85,57	BaO	76,6	53,57	53,44	52,16
PO	39,4	29,40		PO	39,4	27,55	27,46	
2HO	18	13,44	14,43	3HO	27	18,88	19,10	21,01
BaO,2HO,PO	134	100,00	100,00	+Aq	143	100,00	100,00	

α sind Krystalle, aus der Lösung im Vacuum über wasserhaltigem Vitriolöl erhalten; *β* sind Krystalle, aus der wässrigen Lösung beim Erkalten angeschossen; *γ* ist die trockne Masse, welche im Vacuum über Vitriolöl bleibt.

C. *Phosphorigsaurer Baryt.* — a. *Halb.* — Fällt beim Vermischen des halb-phosphorigsauren Ammoniaks mit salzsaurem Baryt erst nach einiger Zeit als eine weifse, sich an das Gefäfs anlegende Krystallrinde nieder, die an trockner Luft verwittert. Berzelius. — Das getrocknete Salz, in einer Retorte geglüht, entwickelt beim Glühen, aufser Spuren von Wasser und Phosphor, reines Wasserstoffgas und lässt halb-[pyro-]phosphorsauren Baryt, durch wenig Phosphoroxyd bräunlich gefärbt. (2BaO, PO^3, 2HO = 2BaO, PO^5 + H). H. Rose (*Pogg.* 9, 23). — Mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, lässt es halb-phosphorsauren Baryt. Berzelius. — Löst sich leicht in Salmiak haltendem Wasser. Wackenroder. Löst sich sehr wenig in Wasser, bei dessen Verdunsten es krystallisirt; zerfällt bei stärkerem Erhitzen mit Wasser in ein basischeres Salz, welches in perlglänzenden Blättchen niederfällt, und in ein gelöst bleibendes saures. Dulong.

	Berechnung.		Berzelius.	H. Rose.	Fourcroy u. Vauquelin.
2BaO	153,2	67,61	67,24	66,65	51,3
PO^3	55,4	24,45	24,31	25,30	41,7
2HO	18	7,94	8,45	8,05	7,0
2BaO,PO^3,2Aq	226,6	100,00	100,00	100,00	100,0

Fällt man wässrigen einfach-phosphorsauren Baryt durch überschüssiges Ammoniak, digerirt, filtrirt und wäscht, wegen der Löslichkeit,

nicht zu lange aus, so bleibt ein Salz, 69,47 (5 At.) Baryt, 28,85 (3 At.) phosphorige Säure und 1,65 (2 At.) Wasser haltend. H. Rose.

b. *Einfach.* — Man digerirt a mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge wässriger phosphoriger Säure, und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl. — Kleine körnige Krystalle. — Bläht sich, in einer Retorte erhitzt, stark auf, entwickelt ein nicht von selbst entzündliches Gemenge von Wasserstoffgas und viel Phosphorwasserstoffgas, und lässt einen Rückstand, frei von Phosphoroxyd, welcher auf 55,9 Th. (10 At.) Baryt 46,1 Th. (9 At.) Phosphorsäure hält. Lässt, mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, 95,8 Proc. geschmolzenen einfach-phosphorsauren Baryt. — Leicht *in* Wasser *löslich.* H. Rose (*Pogg.* 9, 215).

	Krystallisirt.		H. Rose.
2BaO	153,2	49,42	49,59
2PO³	111,8	36,07	35,83
5HO	45	14,51	14,58
2(BaO,2HO,PO³)+Aq?	310	100,00	100,00

D. *Gewöhnlich phosphorsaurer Baryt.* — a. *Drittel.* — Man fällt salzsauren Baryt durch drittel-phosphorsaures Natron, wobei die überstehende Flüssigkeit neutral erscheint. — Schwerer, kleinflockiger Niederschlag. Graham (*Pogg.* 32, 49).

	Berechnung.	
3BaO	229,8	76,29
cPO⁵	71,4	23,71
3BaO,cPO⁵	301,2	100,00

Durch Digestion des Salzes b mit Ammoniak erhielt Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 21, 114) ein weifses Pulver, aus der Luft keine Kohlensäure anziehend, 72,93 Proc. Baryt auf 27,07 Phosphorsäure haltend. Entweder ist dieses mit Berzelius als eine Verbindung von 5 At. Baryt mit 2 At. Phosphorsäure anzusehen, oder es ist ein Gemenge von a und b.

b. *Halb.* — Man fügt zu wässrigem salzsauren Baryt tropfenweise gewöhnliches halb-phosphorsaures Ammoniak, so dass ersteres Salz überschüssig bleibt. Berzelius. Ueberschüssiges halb-phosphorsaures Ammoniak würde dem Niederschlage einen Theil der Säure entziehen, und sich in einfach-phosphorsaures Ammoniak verwandeln. Mitscherlich. — Weifser pulvriger Niederschlag; schmilzt im Feuer zu grauem Schmelz. Berzelius. — Verhält sich in der Kälte gegen wässriges schwefelsaures Kali oder Natron wie der kohlensaure Baryt. Kölreuter. Diese Zersetzung ist höchst unvollständig. Gossmann. — Löst sich leicht in wässriger Phosphor-, Salz- oder Salpeter-Säure. Löst sich leicht in Wasser, welches salz-, salpeter- oder bernstein-saures Ammoniak hält, daraus durch wenig Ammoniak theilweise, durch mehr völlig fällbar. H. Rose, Brett, Wittstein. Löst sich bei 22,5° in 400 Th. Essigsäure von 1,032 spec. Gewicht. Löst sich bei 20° in 20570 Th. Wasser. Bischof.

Bringt man bei 20° überschüssigen phosphorsauren Baryt mit Salpetersäure von 1,275 spec. Gew. zusammen, die mit verschiedenen Mengen von Wasser gemischt ist, so lösen sich sehr verschiedene Mengen: a gibt die Menge von Wasser auf 100 Th. der Salpetersäure an; b die Menge des Gemisches, welche nöthig ist, um 1 Th. phosphorsauren Baryt zu lösen; c die Mengen von phosphorsaurem Baryt, welche durch 100 Th. Salpetersäure von 1,275 spec. Gew. gelöst werden, je nachdem sie mit mehr oder weniger viel Wasser verdünnt sind. Bischof (*Schw.* 67, 39).

a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	1563	0,062	396	57	8,74	1000	22	49,91
79,2	318	0,56	475,2	45	12,88	1100	45	26,78
158,4	155	1,67	700	52	15,53	1700	66	27,30
237,5	107	3,16	800	48	18,68	2300	63	38,02
316,8	69	6,03	900	30	33,02	2900	74	39,16

Also lösen 100 Th. Salpetersäure von 1,275 spec. Gew. am meisten auf, wenn sie mit der 10fachen Wassermenge verdünnt sind. [*Ohne Zweifel* erfolgt die Auflösung, indem die Salpetersäure den *halb-phosphorsauren* Baryt in salpetersauren Baryt und löslichen *einfach-phosphorsauren* Baryt zersetzt. Je concentrirter sie ist, desto weniger ist der salpetersaure Baryt in ihr löslich; daher ist eine gewisse Verdünnung erforderlich; eine zu grofse schwächt vielleicht die zersetzende Wirkung der Salpetersäure.] — Wasser, welches nur $\frac{1}{10000}$ Salpetersäure hält, löst mehr als das Doppelte von dem, was reines Wasser löst. Bischof.

c. *Zweidrittel* — Sättigt man wässrige Phosphorsäure mit Salz b, und fügt Weingeist hinzu, so fallen grofse Flocken nieder, welche nach dem Aussüfsen mit Weingeist und Trocknen ein weifses leichtes Pulver, und nach dem Glühen, wobei Aufblähen erfolgt, eine graue blasige Masse darstellen. Berzelius. [Nach dem Glühen ist es wohl pyro- und meta-phosphorsaurer Baryt.]

	Geglüht.	
3 BaO	229,8	61,67
2 PO^5	142,8	38,33
3BaO,2PO^5	372,6	100,00

d. *Einfach.* — Einfach-phosphorsaures Natron fällt nicht den salzsauren Baryt; der geringste Zusatz von Ammoniak macht hierauf einen Niederschlag. Mitscherlich. — Man löst halb-phosphorsauren Baryt in wässriger Phosphorsäure bis zu deren Sättigung auf, dampft die Auflösung allmälig ab und presst die anschiefsenden Krystalle zwischen Fliefspapier aus. Die syrupdicke Mutterlauge ist Phosphorsäure, beinahe Baryt-frei. Dieselben sind weifs, gleichen, auch im Geschmack, dem salzsauren Baryt, nur dass sie etwas sauer schmecken und Lackmus röthen. Luftbeständig. In der Glühhitze verwandeln sie sich unter Aufschäumen und Verlust des Wassers in eine schwammige, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse. Berzelius. — Das Salz löst sich in wässriger Phosphorsäure und einigen anderen Säuren ohne Zersetzung; mit viel Wasser zusammengebracht, zerfällt es in halb-saures, welches ungelöst bleibt, und in verdünnte

Phosphorsäure, welche nur wenig Baryt enthält. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 153; 11, 114).

	Geglüht.		BERZELIUS.		Krystallisirt.		BERZELIUS
BaO	76,6	51,76	52,2	BaO	76,6	46,15	46,46
PO^5	71,4	48,24	47,8	cPO^5	71,4	43,01	42,54
				2HO	18	10,84	11,00
BaO,PO^5	148	100,00	100,0	$BaO,2HO,cPO^5$	166	100,00	100,00

E. *Halb-pyrophosphorsaurer Baryt.* — Wässriges halb-pyrophosphorsaures Natron gibt mit salzsaurem Baryt einen Niederschlag, welcher 67,33 Baryt auf 32,67 Pyrophosphorsäure hält. HESS (*Pogg.* 18, 71). Der pyrophosphorsaure Baryt löst sich nicht in Salmiak-haltendem Wasser. WACKENRODER.

F. *Metaphosphorsaurer Baryt.* — Man fällt metaphosphorsaures Natron, durch Glühen des gewöhnlichen einfachphosphorsauren Natrons erhalten, und in wenig Wasser gelöst, durch überschüssigen salzsauren Baryt, wäscht den reichlichen gallertartigen Niederschlag und trocknet. — Die erhaltene durchscheinende spröde Masse entwickelt in der Rothglühhitze Wasser und schmilzt unvollständig. Löst sich nach dem Glühen schwierig in Salpetersäure. Löst sich nicht in heifsem Wasser. Wird er aber einige Stunden lang damit gekocht, so fängt er an, sich zu lösen, immer schneller, und zwar als gewöhnlicher einfach-phosphorsaurer Baryt, Silberlösung gelb fallend. GRAHAM (*Pogg.* 32, 68). Er löst sich *nicht* in Salmiak-haltendem Wasser. WACKENRODER.

	Geglüht.		GRAHAM a	GRAHAM b
BaO	76,6	51,76	52,04	53,62
aPO^5	71,4	48,24	47,96	46,38
BaO,aPO^5	148	100,00	100,00	100,00

Das von GRAHAM untersuchte Salz a war durch Fällung mit sehr überschüssigem salzsauren Baryt erhalten, das Salz b mit weniger überschüssigem; hier blieb die Flüssigkeit sauer.

Baryum und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelbaryum.* — Sonst: *Schwefelbaryt.* — 1. Man leitet über, in einer Röhre erhitzten, Baryt Hydrothiongas, so lange sich Wasser bildet. BERZELIUS. — 2. Gepulverter schwefelsaurer Baryt lässt sich in der Glühhitze durch Wasserstoffgas leicht reduciren. PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 291). — 3. Man glüht schwefelsauren Baryt mit Kohle. ($BaO,SO^3 + 4C = BaS + 4CO$). Man glühe stark oder schwach, so erscheint die wässrige Lösung des Schwefelbaryums blassgelb, und gibt mit Säuren einen geringen Niederschlag von Schwefel, in beiden Fällen ungefähr gleichviel. H. ROSE (*Pogg.* 55, 537). Also wird der meiste schwefelsaure Baryt zu Einfach-Schwefelbaryum reducirt, aber ein kleiner Theil zu Mehrfach-Schwefelbaryum [Dreifach?] und Baryt. ($3BaO,SO^3 - 10O = 2BaO + BaS^3$).

a. 100 Th. schwefelsaurer Baryt, in einem Kohlentiegel heftig weifsgeglüht, liefern 72 Th. Schwefelbaryum. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 231). — b. Um aus natürlichem schwefelsauren Baryt andere Baryumverbindungen zu erhalten, setzt man ihn mit ungefähr 1/4 Th. Kohle einer starken Rothglühhitze aus. Da die Masse nicht schmilzt, so muss der Schwerspath feingepulvert und mit der Kohle genau gemengt werden; Zusatz von Harz, Oel, Mehl u. s. w., welche das Zusammenkleben der Theilchen befördern, ist dienlich.

α. Man glüht das Gemenge in einem bedeckten irdenen oder besser gusseisernen Tiegel. Das Glühen ist mehrere Stunden lang zu unterhalten, bis sich aus der Masse kein Kohlenoxydgas mehr entwickelt. Hierzu eignet sich bei gröfseren Mengen das Feuer des Töpfer- oder Ziegel-Ofens. BERZELIUS empfiehlt 8 Th. Schwerspath, 1 Th. *Kohle*, 2 Th. Harz und 2 Th. Roggenmehl.

β. Man formt aus 1 Th. Schwerspathpulver und 1/4 *Th. Kohle oder* besser Steinkohlenrufs mittelst zugesetzten Kleisters von 1/8 Th. Mehl Stangen. Nach dem Trocknen derselben füllt man einen Windofen 1 Fufs hoch mit glühenden Kohlen, schichtet hierüber die Stangen mit frischer Kohle, bedeckt das Ganze mit einigen glühenden Kohlen, und, wenn der Ofen in volle Gluth gerathen ist, bedeckt man die Kohlen mit Asche und Backsteinen und verschliefst den Ofen. Nach dem Erkalten zeigen sich die Stangen in Schwefelbaryum verwandelt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 35, 115). OTTO (*Ann. Pharm.* 26, 92) umwickelt die Stangen mit Papier. Einen Ofen hierzu beschreibt ANTHON (*J. pr. Chem.* 8, 466).

γ. Um Schmelzung und dadurch leichtere Zersetzung des schwefelsauren Baryts zu bewirken, kann man eine Kalium- oder Natrium-Verbindung dem in einem Tiegel zu glühenden Gemenge von Schwerspath und Kohle zufügen. Dieser Zusatz schadet nichts, wenn man aus dem gelösten Schwefelbaryum durch kohlensaures Natron kohlensauren Baryt zu fällen beabsichtigt; sollen aber daraus durch Zusatz von Salzsäure u. s. w. andere Barytsalze dargestellt werden, so ist wiederholtes Umkrystallisiren derselben nöthig, um das beigemischte Kali- oder Natron-Salz zu beseitigen. — BUCHOLZ (*A. Gehl.* 1, 310) glüht 4 Th. Schwerspath mit 1/2 (besser 1) Th. Kohle und 1 Th. Kochsalz. — DUFLOS (*Br. Arch.* 36, 275) glüht 12 Th. Schwerspath mit 3 Th. trocknem schwefelsauren Natron und 2 Th. (besser 3 Th.) Kohle.

Das auf eine dieser Weisen erhaltene Schwefelbaryum wird in kochendem Wasser gelöst und von unzersetztem Schwerspath, Kohle, Schwefeleisen und andern Unreinigkeiten abfiltrirt, bevor man die Säure zufügt, deren Salz man erhalten will.

Glüht man gepulverten eisenfreien schwefelsauren Baryt mit wenig Kohlenstoff-haltender Materie, so erhält man den *Bologneser Leuchtstein* (I, 184), welcher als ein Gemenge von Schwefelbaryum und unzersetztem schwefelsauren Baryt zu betrachten sein möchte.

Das nach 3, a erhaltene Schwefelbaryum ist weifs, an einigen Stellen grau, lose zusammenhängend, krystallisch-körnig. BERTHIER. — Das nach 3, b, *α* und *β* aus Schwerspath dargestellte ist, wohl weil dieser Schwefeleisen zu enthalten pflegt, gelblich oder fleischroth.

	Berechnung.	
Ba	68,6	81,09
S	16	18,91
BaS	84,6	100,00

Das Schwefelbaryum 3, a, bleibt beim Rösten fast un-

verändert, und verpufft unvollständig mit chlorsaurem, vollständig mit salpetersaurem Kali. BERTHIER. Wasserdampf über rothglühendes Schwefelbaryum geleitet, verwandelt es unter Freiwerden von Wasserstoffgas in schwefelsauren Baryt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 386). Es entwickelt mit wässrigen Säuren selbst mit Salpetersäure und Salpetersalzsäure reichlich Hydrothiongas. BERTHIER. An der Luft, deren Wasser und Kohlensäure einwirken, entwickelt es gleichförmig und anhaltend Hydrothiongas. Es möchte sich eignen, um in Zimmern solcher Kranken, denen das Einathmen von Hydrothiongas dienlich ist, dieses zu verbreiten.

Mit Wasser zerfällt das Einfach-Schwefelbaryum in Baryt und in Hydrothion-Schwefelbaryum (2BaS + HO = BaO + BaS,HS), oder in Baryt und Zweifach-Hydrothion-Baryt (2BaS + 2HO = BaO + BaO,2HS). Dies geht aus folgenden Versuchen von H. ROSE (*Pogg.* 55, 415) hervor: Behandelt man aus schwefelsaurem Baryt mit überschüssiger Kohle in der Weifsglühhitze dargestelltes Schwefelbaryum 9mal nacheinander mit zur Lösung des Ganzen unzureichenden Mengen kalten Wassers, welches jedesmal 24 St. lang in verschlossener Flasche darauf einwirkt, so sind die 2 ersten Lösungen blassgelb, geben mit Salzsäure aufser viel Hydrothiongas einen Niederschlag von Schwefel, und entwickeln mit neutralem schwefelsauren Manganoxydul reichlich Hydrothiongas. Also halten sie Hydrothion-Schwefelbaryum (Zweifach-Hydrothion-Baryt) nebst etwas Mehrfach-Schwefelbaryum. Die dritte Lösung verhält sich wie Einfach-Schwefelbaryum (Einfach-Hydrothion-Baryt) mit einem kleinen Ueberschusse von Hydrothion. Die vierte eben so, jedoch mit einem kleinen Ueberschusse von Baryt. Dieser wird in der fünften bis siebenten Lösung immer mehr vorwaltend, und die achte und neunte Lösung verhält sich wie reines Barytwasser.

Eine Lösung des Schwefelbaryums in nicht zuviel kochendem Wasser, in verschlossener Flasche einige Jahre hingestellt, setzt zuerst Barytkrystalle ab, dann schuppige Krystalle (α), welche ein Gemisch von Barytkrystallen und gewässertem Einfach-Schwefelbaryum sind, hierauf doppelt 6seitige Pyramiden (β), dieselben Bestandtheile haltend, doch viel reicher an Schwefelbaryum. Die Mutterlauge, in einer Retorte immer weiter eingekocht, wobei sich fortwährend Hydrothiongas entwickelt, setzt beim Erkalten ein weifses Pulver von gewässertem Einfach-Schwefelbaryum ab (a, b, c), während Hydrothion-Schwefelbaryum gelöst bleibt. H. ROSE (*Pogg.* 55, 415).

Gewässertes Einfach-Schwefelbaryum oder *Einfach-Hydrothion-Baryt.* — Weifses Pulver, welches sich selbst bei abgehaltener Luft gelb färbt. Sogleich mit der zur vollständigen Lösung erforderlichen Wassermenge behandelt, gibt es eine Flüssigkeit, welche mit schwefelsaurem Manganoxydul kein Hydrothion entwickelt; aber eine ungenügende Wassermenge zieht Hydrothion-Schwefelbaryum aus und lässt Baryt zurück. H. ROSE.

	Berechnung.		H. ROSE: a	b	c
BaS	84,6	61,04	56,99	53,72	51,99
6HO	54	38,96	42,09	41,82	40,99
BaO			0,92	4,46	7,02
BaS,6HO	138,6	100,00	100,00	100,00	100,00

Den 3 von H. ROSE untersuchten Proben waren verschiedene Mengen von wasserhaltigem Baryt beigemischt.

Gemische des gewässerten Schwefelbaryums mit gewässertem Baryt:

α. Schuppige Krystalle. Ungefähr: 4(BaO, 10HO) + 3(BaS, 6HO). Lassen, in heifsem Wasser gelöst, beim Erkalten reine Barytkrystalle anschiefsen.

β. Doppelt 6seitige Pyramiden. BaO, 10HO + 3(BaS, 6HO). Grofs, wasserhell, stark entscheitelt zur 6seitigen Tafel. (*Fig.* 133.) H. Rose.

	Berechnung.		H. Rose.		Berechnung.		H. Rose.
4BaO	306,4	28,31	26,36	BaO	76,6	13,15	12,64
3BaS	253,8	23,46	22,79	3BaS	253,8	43,58	44,14
58HO	522	48,23	50,85	28HO	252	43,27	43,22
α	1082,2	100,00	100,00	β	582,4	100,00	100,00

B. *Gewässertes Hydrothion-Schwefelbaryum* oder *Zweifach-Hydrothion-Baryt.* — 1. Man sättigt Barytwasser oder mit Wasser zu einem Brei angemachtes und erwärmtes Einfach-Schwefelbaryum mit Hydrothion-Gas, dampft die Auflösung bei abgehaltener Luft ab, erkältet, wobei Barytkrystalle und gelbe Säulen anschiefsen, und dampft entweder die übrige Flüssigkeit im luftleeren Raume ab, wo weifse, undurchsichtige Säulen erhalten werden, oder mischt sie mit Weingeist, filtrirt sie von dem, durch die Luft des Weingeistes gefällten, unterschwefligsauren Baryt und Schwefel ab, und erkältet bis zu — 10°, wo wasserhelle 4seitige Säulen erhalten werden. — 2. Auch wenn man aus der wässrigen Lösung des Einfach-Schwefelbaryums durch Abdampfen in einer Retorte und Erkälten den Baryt und seine gewässerten Verbindungen mit Schwefelbaryum anschiefsen lässt, und die übrige (wegen nicht ganz abgehaltenen Luftzutritts gelblich gefärbte) Flüssigkeit weiter abdampft und erkältet, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Zweifach-Hydrothion-Baryt. H. Rose. — Die Krystalle halten Wasser, welches sie beim Erhitzen unter Weifswerden verlieren. Sie verwittern an der Luft und werden weifs, unter Bildung von unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Baryt; in einer Retorte verlieren sie, ohne zu schmelzen, ihr Krystallwasser, dann bei anfangendem Glühen Hydrothion, und lassen dunkelgelbes Einfach-Schwefelbaryum, beim Erkalten weifs werdend. Die wässrige Lösung schlägt salzsaures Mangan unter Entwicklung von Hydrothion nieder. Berzelius (*Pogg.* 6, 441). Sie entwickelt beim Kochen Hydrothiongas. Sie gibt mit Iod unter Fällung des Schwefels Iodbaryum und freies Hydriod. In Weingeist ist das Salz nicht löslich. H. Rose.

C. *Dreifach-Schwefelbaryum.* — Glüht man 8 Th. Baryt mit 6 Th. Schwefel, so verflüchtigen sich 1,78 Th. Schwefel, und es bleibt eine Barytschwefelleber, aus wel-

cher Wasser das Schwefelbaryum mit Zurücklassung von 2,8 schwefelsaurem Baryt auflöst. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 10). [8 : 6 — 1,78 = 76,6 : 40,4; also kommt hier 1 At. Baryt auf $2^1/_2$ Schwefel, oder 4 At. Baryt auf 10 Schwefel. $4BaO + 10S = 3BaS^3 + BaO,SO^3$]. — Erhitzt man das befeuchtete Dreifach-Schwefelbaryum, oder leitet über die glühende Verbindung Wasserdampf, so erhält man Hydrothiongas [und schwefelsauren Baryt?]. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 40, 304).

D. *Gewässertes Fünffach-Schwefelbaryum* oder *hydrothioniger Baryt.* — Durch Kochen von wässrigem Schwefelbaryum (oder Hydrothion-Schwefelbaryum, welches dabei Hydrothion entwickelt, H. ROSE) mit Schwefel. Auch durch Kochen von Barytwasser mit Schwefel, nur dass sich hierbei zugleich unterschwefligsaurer Baryt erzeugt. BERZELIUS. — Gelbe, bittere, alkalische, ätzende Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vacuum eine blassgelbe, nicht krystallische Masse lässt, und die sich an der Luft unter Absatz von Schwefel und Bildung von unterschwefligsaurem Baryt zersetzt.

E. *Unterschwefligsaurer Baryt.* — Krystallisirt allmälig aus der, der Luft ausgesetzten, Auflösung des Schwefelbaryums in Nadeln; wenig in Wasser löslich. Die Krystalle, in einer Retorte erhitzt, entwickeln Wasser, Hydrothion und Schwefel und lassen ein Gemenge von Schwefelbaryum und schwefelsaurem Baryt. H. ROSE (*Pogg.* 21, 437). Sie verlieren im Vacuum über Vitriolöl bei 100° sehr wenig, bei 170° 6,14 Procent Wasser; der Rückstand, in einer Retorte allmälig bis zum Rothglühen erhitzt, gibt noch ein wenig Wasser, nebst etwas Schwefel (aber weder Hydrothion, noch schweflige Säure) und sintert zu einer gelbweifsen Masse zusammen, welche aus schwefelsaurem Baryt, schwefligsaurem Baryt und Schwefelbaryum besteht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 300).

	Krystallisirt.		H. ROSE.
BaO	76,6	57,33	57,24
S^2O^2	48	35,93	36,03
HO	9	6,74	6,73
BaO,S^2O^2+Aq	133,6	100,00	100,00

F. *Tiefschwefelsaurer Baryt.* BaO,S^4O^5. — Unterschwefligsaurer Baryt, in Wasser vertheilt, löst sich bei Zusatz von Iod anfangs auf, bis die Menge des sich erzeugenden tiefschwefelsauren Baryts in dem Maafse zunimmt, dass er sich in Flocken ausscheidet, und zuletzt die Flüssigkeit verdickt. Starker Weingeist entzieht dem dicken Brei das Iodbaryum nebst dem überschüssigen Iod. Der als Pulver bleibende tiefschwefelsaure Baryt liefert beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung, oder bei Zusatz von Weingeist zu derselben, schöne, wasserhaltende Kry-

stalle. Diese zersetzen sich beim Erhitzen, und liefern Wasser, Schwefel und schweflige Säure, während schwefelsaurer Baryt bleibt. Verwandelt man die Säure des aufgelösten Salzes mittelst durchgeleiteten Chlors in Schwefelsäure, so beträgt der hierbei niederfallende schwefelsaure Baryt $^1/_3$ von dem, welchen das Filtrat bei Zusatz von salpetersaurem Baryt liefert. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 15, 920). vgl. (II, 98).

G. *Niederschwefelsaurer Baryt.* — Die freie Niederschwefelsäure gibt mit Barytwasser einen Niederschlag, in gröſsern Mengen von Wasser oder in etwas Salpetersäure löslich. LANGLOIS.

H. *Schwefligsaurer Baryt.* — Man leitet zu, in Wasser vertheiltem kohlensauren Baryt schwefligsaures Gas, oder fällt salzsauren Baryt durch schwefligsaures Natron. Fällt in feinen geschmacklosen Nadeln nieder; *krystallisirt* aus der Lösung in wässriger schwefliger Säure beim Verdunsten derselben in harten, durchsichtigen, enteckten Tetraedern (*Fig.* 14). Kaum in Wasser löslich. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 24, 301).

	Berechnung.		BERZELIUS.	FOURCROY u. VAUQUELIN.
BaO	76,6	70,53	69,74	59
SO^2	32	29,47	28,84	39
Wasser			1,42	2
BaO,SO^2	108,6	100,00	100,00	100

I. *Unterschwefelsaurer Baryt.* — Man zersetzt unterschwefelsaures Manganoxydul durch Barytwasser (I, 614 — 615), oder durch wässriges Schwefelbaryum in richtigem Verhältnisse, filtrirt und dampft ab. — Das Salz krystallisirt bei höherer Temperatur in Verbindung mit 2, bei niedrerer, höchstens + 5° betragender, in Verbindung mit 4 At. Wasser.

α. Zweifach-gewässerter. — Glänzende, 4seitige Säulen, die mit vielen Flächen beendigt sind, GAY-LUSSAC u. WELTER, und dem 2 u. 1gliedrigen Systeme anzugehören scheinen. HEEREN. Schmeckt bitter und etwas herb. — Luftbeständig; beim Erhitzen stark verknisternd, und bei nicht sehr hoher Temperatur 29,903 Proc. Wasser und schweflige Säure entwickelnd, während 70,097 Proc. schwefelsaurer Baryt zurückbleiben. WELTER u. GAY-LUSSAC. Löst sich bei 8,14° in 7,17, GAY-LUSSAC, bei 18° in 4,04 und bei 100° in 1,1 Th. Wasser, nicht in Weingeist, HEEREN.

	Berechnung.		WELTER u. GAY-LUSSAC.	HEEREN.
BaO	76,6	46,0	46,03	45,93
S^2O^5	72	43,2	43,41	43,31
2HO	18	10,8	10,56	10,76
BaO,S^2O^5+2Aq	166,6	100,0	100,00	100,00

β. Vierfach-gewässerter. — Groſse Krystalle des 2

u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 44; u : u = 102° und 78°; a oder a^1 : u oder u^1 = 145°. HEEREN. u : u = 101° 30′ und 78° 30′; a : u = 145°; spaltbar nach u. WALCHNER (*Schw.* 47, 245). — Verwittert schnell, die Hälfte des Wassers verlierend; schmilzt nicht in der Hitze, sondern verwandelt sich, bei unveränderter Form, in 63,79 Proc. schwefelsauren Baryt. HEEREN (*Pogg.* 7, 172).

	Berechnung.		HEEREN.
BaO	76,6	41,50	41,88
S^2O^5	72	39,00	39,49
4HO	36	19,50	18,63
$BaO, S^2O^5 + 4Aq$	184,6	100,00	100,00

K. *Schwefelsaurer Baryt.* — a. *Einfach.* — Findet sich in der Natur als *Schwerspath*; bisweilen aus Witherit oder Barytocalcit erzeugt, welche von aufsen nach innen in schwefelsauren Baryt umgewandelt wurden. HAIDINGER (*Pogg.* 11, 376). — Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, über erwärmten Baryt geleitet, wird unter heftigem Erglühen des Baryts absorbirt, BUSSY (*J. Pharm.* 10, 370); der Baryt erglüht heftig mit wasserfreier Schwefelsäure, bei 25° geschmolzen, KUHLMANN; auch erglüht er beim Zusammenbringen mit Vitriolöl, BARRY (*Ann. Phil.* 18, 77); jedoch nur, wenn dasselbe auf 1 At. Säure entweder etwas weniger oder etwas mehr als 1 At. Wasser hält, KUHLMANN. Vitriolöl von 1,848 spec. Gew., welches genau 1 At. Wasser hält, geht bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Verbindung mit dem Baryt ein; berührt man aber den mit dem Vitriolöl befeuchteten Baryt an einem Puncte mit einem heifsen Eisen, oder mit einem feuchten Glasstabe, so erfolgt hier die Verbindung sogleich, und pflanzt sich fort; eben so wirkt das Aussetzen an die Luft, sofern sie Wasser hält. Dasselbe Vitriolöl, zuvor mit wenig Wasser versetzt und abgekühlt, vereinigt sich sogleich und unter Feuerentwicklung mit dem Baryt; bei gröfserm Gehalt an Wasser ohne Feuer. Auf Baryt, der an der Luft Wasser angezogen hat, wirkt es sogleich. Ist es mit wenig Wasser versetzt, so dass es sich verbinden würde, so bleibt es ohne Wirkung auf trocknen Baryt, wenn man es zuvor mit Weingeist, Aether oder Holzgeist versetzt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 22). — Schwefelsäure und ihre Salze fällen aus allen in Wasser gelösten Salzen schwefelsauren Baryt. — Xsystem des Schwerspaths 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 49, 61 und viele andere Gestalten; u^1 : u = 101° 32¼′; p : i = 127° 5′ u. s. f.; spaltbar nach p, u^1 und u. HAUY. — Der künstliche schwefelsaure Baryt erscheint als ein weifses Pulver. Spec. Gew. des natürlichen 4,446 MOHS. Schmilzt nach SAUSSURE bei 35° WEDGW. zu einem weifsen Schmelz. Geschmacklos; nicht giftig.

	Berechnung.		FOURCROY.	BERZELIUS.	KLAPROTH.	KIRWAN.
BaO	76,6	65,695	65,22	65,643	66,7	67
SO^3	40	34,305	34,78	34,357	33,3	33
BaO, SO^3	116,6	100,000	100,00	100,000	100,0	100

	WITHERING.	BUCHOLZ.	CLEM. u. DESORM.	RICHTER.	THÉNARD.	CHENEVIX.
BaO	67,2	67,5	67,82	69	74,82	76,5
SO^3	32,8	32,5	32,18	31	25,18	23,5
BaO, SO^3	100,0	100,0	100,00	100	100,00	100,0

Wird durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxydgas oder Wasserstoffgas zu Schwefelbaryum; durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff zu Schwefelbaryum und kohlensaurem Baryt; durch Glühen, oder, weniger vollständig, durch Kochen mit wässrigem kohlensauren Kali oder Natron zu kohlensaurem Baryt, jedoch immer nur theilweise, und in der Kälte ist der Erfolg der umgekehrte. vgl. Klaproth (*Beiträge* 2, 70 u. 73); Dulong (*Ann. Chim.* 82, 273); Phillips (*Schw.* 25, 290); Kölreuter (*Mag. Pharm.* 8, 181). — Soll sich nach John (*Schw.* 14, 412) durch Einkochen mit wässrigem Kali und Glühen bis zum Schmelzen vollständig in Baryt und in schwefelsaures Kali zersetzen. — Zersetzt sich, mit Chlorcalcium geschmolzen, in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk (*Schema* 52), während das in Wasser gelöste Chlorbaryum mit schwefelsaurem Kalk in schwefelsauren Baryt und wässriges Chlorcalcium zerfällt. Der schwefelsaure Baryt braucht 43000 Th. kaltes Wasser zu seiner Lösung; in heifsem und in säurehaltendem Wasser ist er nicht viel löslicher. — Auch in Wasser, welches Salmiak oder Kochsalz hält, löst er sich nicht merklich. Brett, Wittstein, Wackenroder. Fällt man aus einer wässrigen Flüssigkeit den Baryt durch Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz, so reifst der schwefelsaure Baryt oft andere in der Flüssigkeit enthaltene Stoffe mit sich nieder, zum Theil nicht durch Auswaschen zu entfernen. Hält die Lösung salpetersaures Natron, so sind dem vollständig ausgewaschenen Niederschlag noch 2 Proc. dieses Salzes beigemischt, die sich beim Glühen zersetzen, so dass hierauf Wasser das Natron auszieht; auch von salpetersaurem (nicht von salzsaurem) Baryt reifst der schwefelsaure viel mit sich nieder, jedoch durch Waschen mit Wasser zu entziehen. Mitscherlich (*Pogg.* 55, 214). Auch salzsaure Bittererde, so wie Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd u. s. w. mischen sich dem schwefelsauren Baryt bei, welcher beim Vermischen von schwefelsaurer Bittererde u. s. w. mit salzsaurem Baryt niederfällt. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 14, 374). — Der schwefelsaure Baryt lässt sich mit Chlornatrium oder Chlorbaryum zusammenschmelzen. Berthier.

b. *Saurer.* — Das neutrale Salz löst sich in Vitriolöl auf; aus der Auflösung schiefsen Gruppen von Nadeln an. Wasser zersetzt sie in einfach-schwefelsauren Baryt, der zu Boden fällt, und in verdünnte Schwefelsäure.

L. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelbaryum* und *Hydrothiocarbon-Baryt.* — Der krystallisirte Einfach-Hydrothion-Baryt vereinigt sich schnell mit Schwefelkohlenstoff zu einem citronengelben, nicht krystallischen Salze. Dieses löst sich in Wasser schwierig mit braungelber Farbe auf, welche durch mehr Wasser (wahrscheinlich vermöge seines Luftgehaltes) in Roth übergeht. Die Lösung, im luftleeren Raume abgedampft, lässt kleine, blassgelbe, durchsichtige Krystalle. Ein Tropfen Wasser erzeugt darauf in einigen Minuten eine rothe, beim Trocknen in ein blasseres Gelb zurückgehende Farbe. Berzelius.

Baryum und Selen.

A. *Selen-Baryum* — Man glüht selensauren Baryt in einem Strom von Wasserstoffgas. In Wasser löslich. Berzelius.

B. *Hydroseleniger Baryt.* — Hydroseleniges Kali erzeugt mit Barytsalzen einen fleischrothen Niederschlag, aus dem Säuren Selen abscheiden, der aber in der Rothglühhitze kein Selen verliert. Berzelius.

C. *Selenigsaurer Baryt.* — a. *Einfach.* — Durch Fällung des salzsauren Baryts mit einfach-selenigsaurem Kali. — Weifses Pulver, welches kein Wasser zu enthalten scheint, geröthetes Lackmus nicht bläuend, in der Schmelzhitze des Glases noch nicht schmelzend. Unauflöslich in Wasser, auflöslich in seleniger, Salz- und Salpeter-Säure. Berzelius.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen des kohlensauren Baryts in wässriger seleniger Säure. — Hält die Lösung gar keinen Säureüberschuss, so liefert sie beim freiwilligen Verdunsten eine undurchsichtige weifse körnige Krystallmasse; hält sie dagegen ein wenig mehr, als 2 At. Säure, so gibt sie beim Abdampfen runde Körner, von concentrisch strahligem Gefüge. Das Salz löst sich schwierig in Wasser; die Auflösung setzt jedoch nach dem Abdampfen das Salz nur langsam ab. Ammoniak fällt aus der Lösung das Salz a. Berzelius.

Salz a.			Berzelius.	Salz b.			Berzelius.
BaO	76,6	57,7	57,93	BaO	76,6	40,6	40,48
SeO^2	56	42,3	42,07	$2SeO^2$	112	59,4	59,52
BaO,SeO^2	132,6	100,0	100,00	$BaO,2SeO^2$	188,6	100,0	100,00

D. *Selensaurer Baryt.* — Wird in einer schwachen Glühhitze, bei welcher der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt, durch Wasserstoffgas, oft unter Feuerentwicklung, zu Selenbaryum reducirt, wobei die Masse ihr Ansehen unverändert behält. Wird durch Schwefelsäure unvollständig zersetzt. — In Wasser so wenig löslich, wie der schwefelsaure Baryt. Berzelius (*Pogg.* 32, 11).

Baryum und Iod.

A. *Iod-Baryum.* — Bildet sich, wenn man Hydriodgas über glühenden Baryt leitet, unter Feuerentwicklung. — Man versetzt in Wasser gelöstes Einfach-Schwefelbaryum so lange mit einer gesättigten Lösung des Iods in Weingeist [Iod ohne Weingeist möchte vorzuziehen sein], als noch ein Niederschlag von Schwefel entsteht, kocht das farblose Filtrat rasch, damit die Luft nicht einwirke, fast bis zur Trockne ein, löst die Masse in wenig Wasser, filtrirt

schnell und kocht das Filtrat im Glaskolben rasch völlig ein. O. Henry. — Weifs; nicht schmelzbar, Gay-Lussac; grauweifs, aus Nadeln bestehend, Henry. — Zersetzt sich nicht, bei abgehaltener Luft erhitzt; aber, bei Zutritt der Luft, in Baryt und verdampfendes Iod. Gay-Lussac.

	Berechnung.		O. Henry.
Ba	68,6	35,25	35,17
J	126	64,75	64,83
BaJ	194,6	100,00	100,00

Das Iodbaryum löst sich sehr leicht in Wasser, ohne an der Luft zu zerfliefsen, Gay-Lussac; es ist sehr zerfliefslich, O. Henry. Die wässrige Lösung liefert beim Abdampfen und Erkälten sehr feine Nadeln von *gewässertem Iodbaryum* oder *Hydriod-Baryt*. Sie verwandelt sich an der Luft unter Fällung von kohlensaurem Baryt in hydriodigen Baryt. Gay-Lussac. Auch in Weingeist löst sich das Iodbaryum sehr leicht. O. Henry.

Nach Gay-Lussac soll sich *Iod-Baryt* erzeugen, wenn man über glühenden Baryt Ioddampf leitet.

B. *Iodsaurer Baryt.* — 1. Fällt nieder, wenn man Iod in Barytwasser auflöst, während Iodbaryum gelöst bleibt. Gay-Lussac, — 2. Man sättigt wässriges Dreifach-Chloriod mit kohlensaurem Baryt [oder Barytwasser] und wäscht den Niederschlag. Grosourdy (*J. Chim. med.* 9, 428). — 3. Man fällt die concentrirte Lösung des salzsauren Baryts durch die des iodsauren Natrons. Rammelsberg. Das gefällte Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen. — Erscheint, in Verbindung mit Krystallwasser, als ein weifses körniges Pulver. Gay-Lussac. Schiefst aus der Lösung in heifser Salpetersäure beim Erkälten oder bei Zusatz von Ammoniak in kleinen Krystallen an. Rammelsberg. Das Krystallwasser entweicht unter 200°. Bei weiterm Glühen in einer Porcellanretorte erhält man Ioddampf, Sauerstoffgas, und als Rückstand 46,973 Proc. fünftel-überiodsauren Baryt. Rammelsberg. ($5(BaO,JO^5) = 5BaO,JO^7 + 4J + 18O$). Auf glühenden Kohlen zeigt es kein Verpuffen, sondern nur bisweilen ein Leuchten. Gay-Lussac. Es löst sich schon in der Kälte leicht in Salzsäure unter (wohl von Chloriod-Chlorbaryum herrührender, Filhol) dunkelgelber Färbung derselben und Entwicklung von Chlor. Löst sich schwer in warmer Salpetersäure. Rammelsberg. Löst sich in 3333 Th. Wasser von 18°, in 625 Th. kochendem, Gay-Lussac; löst sich in 1746 Th. Wasser von 15°, in 600 Th. kochendem. Rammelsberg.

	Trocken.			Krystallisirt.		Rammelsberg
BaO	76,6	31,57	BaO	76,6	30,45	96,04
JO^5	166	68,43	JO^5	166	65,98	
			HO	9	3,57	3,96
BaO,JO^5	242,6	100,00	BaO,JO^5+HO	251,6	100,00	100,00

C. *Ueberiodsaurer Baryt.* — Beim schwachen Glühen eines Gemenges von Iodbaryum mit Barynmhyperoxyd bildet sich viel überiodsaurer Baryt. RAMMELSBERG. — a. *Fünftel.* — Bleibt beim Glühen des iodsauren Baryts zurück; wird von dem etwa beigemischten, höchstens 1 Proc. betragenden, Iodbaryum durch Auswaschen mit Wasser befreit. — Zersetzt sich, in einem Strom Wasserstoffgas erhitzt, unter heftigem Glühen mit grünlichem Lichte und Schmelzung in Wasser, Iodbaryum und freien Baryt; doch bleibt auch bei längerem Glühen ein Theil unzersetzt. — Löst sich nicht in Wasser, aber in Salpetersäure. RAMMELSBERG.

Berechnung.			Oder:	Berechnung.		RAMMELSBERG
5BaO	383	67,79	5Ba	343	60,71	60,07
JO^7	182	32,21	J	126	22,30	21,83
			12O	96	16,99	18,10
$5BaO,JO^7$	565	100,00		565	100,00	100,00

b. *Zweifünftel.* — 1. Man fällt salpetersauren Baryt durch einfach-überiodsaures Natron. Die überstehende Flüssigkeit wird hierbei sauer. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 254). — 2. Man mischt ein Barytsalz mit in Salpetersäure gelöstem halb-überiodsauren Natron und fällt das Gemisch durch Ammoniak. — 3. Man fällt die Lösung von a in Salpetersäure durch Ammoniak. — Gelblicher Niederschlag, Wasser haltend, welches bei 150° entweicht. Verwandelt sich schon unter 100° gröfstentheils in iodsauren Baryt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 572). — Nicht in Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure löslich. BENCKISER.

Trocken.			Gewässert.			RAMMELSBERG
5BaO	383	51,27	5BaO	383	48,36	48,23
$2JO^7$	364	48,73	$2JO^7$	364	45,96	46,69
			5HO	45	5,68	5,08
$5BaO,2JO^7$	747	100,00	$5BaO,2JO^7+5Aq$	792	100,00	100,00

Baryum und Brom.

A. *Brom-Baryum.* — Man neutralisirt wässriges Hydrobrom mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryt, BALARD, oder zersetzt wässriges Schwefelbaryum durch Hydrobrom, LÖWIG, dampft ab und erhitzt.

Das Brombaryum löst sich leicht in Wasser und gibt beim Abdampfen und Erkälten Krystalle von *2fach-gewässertem Brombaryum* oder von *einfach-gewässertem Hydrobrom-Baryt.* Es sind wasserhelle, luftbeständige, mit den Krystallen des salzsauren Baryts isomorphe rhombische Tafeln, deren Kanten durch die Flächen eines Rhombenoktaeders abgestumpft sind, RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 237); feine Nadeln, zu undurchsichtigen Warzen vereinigt, in der Hitze schmelzend. BALARD. Schmeckt wie salzsaurer Baryt, doch herber. Durch die wässrige Lösung geleitetes [lufthalten-

des?] kohlensaures Gas färbt sie gelb durch Bildung von hydrobromigem Baryt, unter Fällung von kohlensaurem. Löwig. Das Brombaryum löst sich selbst in absolutem Weingeist leicht auf, worin das Chlorbaryum unlöslich ist. Hünefeld, Piria (*J. Chim. med.* 14, 65). Dieses dient zur Scheidung des Broms von Chlor. O. Henry (*J. Pharm.* 28, 214).

Trocken.			Krystalle.			Rammelsberg.	Löwig
Ba	68,6	46,67	BaBr	147	89,09	88,68	94
Br	78,4	53,33	2HO	18	10,91	11,32	6
BaBr	147	100,00	BaBr, 2Aq	165	100,00	100,00	100

B. *Unterbromigsaurer Baryt?* — Durch Auflösen von wenig Brom in Barytwasser erhält man eine entfärbende Flüssigkeit, die nur wenig bromsauren Baryt absetzt und beim Verdunsten im Vacuum gelbe Krystallblättchen lässt, welche das Fliefspapier, worauf man sie trocknen will, bis zur Entzündung erhitzen. Die Flüssigkeit verliert leicht ihre Bleichkraft im Licht oder in der Wärme; dessgl. bei Zusatz von überschüssigem Brom, welches die Fällung von viel bromsaurem Baryt veranlasst. Balard.

C. *Bromsaurer Baryt.* — 1. Man versetzt Barytwasser mit überschüssigem Brom. Der bromsaure Baryt fällt nieder, das Brombaryum bleibt gelöst. Löwig. — 2. Man versetzt Barytwasser mit Chlorbrom. Balard. — 3. Man fällt in wenig Wasser gelösten salzsauren Baryt durch gelöstes bromsaures Kali. Löwig. Man löst in kochendem Wasser 100 Th. bromsaures Kali, andrerseits 74 Th. krystallisirten salzsauren Baryt, oder 160 Th. trocknen essigsauren Baryt (welcher wegen des leichtern Auswaschens des essigsauren Kali's vorzuziehen ist), und mischt beide Lösungen. Rammelsberg.

Nadeln, Balard; rectanguläre Säulen mit abgestumpften Kanten, Rammelsberg. — Die Krystalle verlieren erst über 200° ihren ganzen Wassergehalt; der Rückstand zerfällt bei stärkerm Erhitzen unter stürmischer Gas- und Feuer-Entwicklung sogleich in Sauerstoffgas und Brombaryum, ohne zuvor etwa einen überbromsauren Baryt zu bilden. Rammelsberg. Verpufft auf glühenden Kohlen mit grüner Flamme. Balard. Wird durch Vitriolöl oder Salzsäure unter Abscheidung von Brom zersetzt. Löst sich in 130 Th. kaltem, in 24 Th. kochendem Wasser. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 81 u. 86).

Trocken.			Krystallisirt.			Rammelsberg
BaO	76,6	39,28	BaO	76,6	37,55	37,56
BrO^5	118,4	60,72	BrO^5	118,4	58,04	58,03
			HO	9	4,41	4,41
BaO, BrO^5	195	100,00	BaO, BrO^5 + Aq	204	100,00	100,00

Baryum und Chlor.

A. *Chlor-Baryum.* — Baryt, in Chlorgas erhitzt, wird zu Chlorbaryum, unter Abscheidung eines halben Maafses Sauerstoffgas, H. Davy; in salzsaurem Gase erhitzt, verwandelt er sich schnell unter Feuerentwicklung mit rothem

Lichte und Bildung von Wasser in geschmolzenes Chlorbaryum. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 84, 285). Im Dunkeln leuchtet der Baryt beim Betröpfeln mit wässriger Salzsäure. HEINRICH. — Das Chlorbaryum wird durch Glühen des gewässerten Chlorbaryums, oder salzsauren Baryts in trocknem Zustande erhalten.

Weifse, in starker Rothglühhitze schmelzende, nach dem Erstarren durchscheinende Masse von 3,7037 KARSTEN, 3,8 RICHTER, 3,86 bis 4,156 POL. BOULLAY spec. Gewicht. Schmeckt bitter, scharf und unangenehm; wirkt ekelerregend und scharf giftig. — Wird beim Glühen für sich blofs dann alkalisch, wenn es bis zum Schmelzen geht; aber beim Glühen in Wasserdampf schon unter dem Schmelzpuncte, durch Entwicklung von Salzsäure. E. KRAUS (*Pogg.* 43, 140). Wird beim Glühen mit Schwefel zum Theil in Schwefelbaryum verwandelt. A. VOGEL (*Schw.* 21, 72). Zersetzt sich, in Wasser gelöst, durch doppelte Affinität mit salpetersaurem Kali oder Natron. KARSTEN. Wird in der Kälte durch die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure nicht zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 38, 120).

	Berechnung.	TURNER.		Oder:	Berechnung.		BERZELIUS.	VAL. ROSE.	KIRWAN.
Ba	68,6	66	65,984	BaO	76,6	73,7	73,63	75,69	76,2
Cl	35,4	34	34,016	MuO^2	27,4	26,3	26,37	24,31	23,8
BaCl	104	100	100,000	BaO,MuO^2	104	100,0	100,00	100,00	100,0

Zweifach-gewässertes Chlorbaryum oder *einfach-gewässerter salzsaurer Baryt.* — *Terra ponderosa salita.* — Das geschmolzene Chlorbaryum wird an der Luft undurchsichtig durch Anziehen von Wasser; 100 Th. geglühtes, nicht geschmolzenes Chlorbaryum ziehen an der Luft in einigen Tagen 17,49 Proc. (2 At.) Wasser an. v. BLÜCHER. Die Verbindung des Chlorbaryums mit Wasser erfolgt unter Wärmeentwicklung.

Darstellung. 1. Man zersetzt wässriges Schwefelbaryum durch Salzsäure. — Die filtrirte Lösung des Schwefelbaryums (II, 146) wird so lange mit Salzsäure versetzt, bis ihre gelbe Farbe verschwunden ist und bis sie Lackmus stark röthet, hierauf in einer Porcellanschale einige Zeit gekocht, damit alles Hydrothiou entweiche und der Schwefel, der sonst durchs Filter gehen würde, mehr zusammenballt; dann filtrirt, abgedampft und zum Krystallisiren abgekühlt. — 2. Man sättigt Salzsäure mit kohlensaurem Baryt. — Hierzu dient theils der natürliche, theils der künstliche kohlensaure Baryt. Letzterer wird entweder nach (II, 138, 2 oder 3) erhalten; oder man kocht 1 Th. feingepulverten Schwerspath einige Stunden mit 1½ bis 2 Th. in Wasser gelöstem kohlensauren Kali; oder besser, man schmelzt ihn mit kohlensaurem Kali; in beiden Fällen zersetzt sich ein Theil des Schwerspaths, aber lange nicht aller, selbst bei grofsem Ueberschuss des kohlensauren Kali's, mit einem Theil desselben in kohlensauren Baryt und schwefelsaures Kali; man wäscht die Masse vollständig mit kochendem Wasser aus, welches das schwefelsaure und kohlensaure Kali entzieht; bei Anwendung von kaltem Wasser würde sich nach KÖLREUTER's Erfahrung der kohlensaure Baryt wieder in schwefelsauren umwandeln.

Aus dem ausgesüfsten Pulver zieht dann Salzsäure den an Kohlensäure gebundenen Baryt aus, den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt zurücklassend. Da der Schwerspath nicht leicht frei von Eisenoxyd ist, so geht auch dieses in die Lösung über, und ist entweder durch Abdampfen, Glühen, Auflösen und Filtriren zu entfernen, oder durch Kochen der Lösung mit überschüssigem kohlensauren Baryt oder Versetzen mit Barytwasser. — 3. Man schmelzt 2 Th. Schwerspathpulver mit 1 Th. Chlorcalcium, löst die nach dem Ausgiefsen und Erstarren gepulverte Masse schnell in der 6fachen Menge kochenden Wassers, und filtrirt die Lösung des salzsauren Baryts rasch vom Gyps ab. v. Driessen (*Schema* 52). — Das Schmelzen wird im irdenen Tiegel in starkem Windofenfeuer vorgenommen. Da auf nassem Wege reciproke Affinität eintritt, indem sich das Chlorbaryum mit dem schwefelsauren Kalk wieder in Chlorcalcium und schwefelsauren Baryt zersetzt, so muss die Auflösung des Chlorbaryums möglichst schnell von schwefelsaurem Kalk getrennt werden. Man trage daher die gepulverte Masse in das bereits im eisernen Kessel kochende Wasser, und seihe dann sogleich durch leinene oder andere Filter, welche die Flüssigkeit schnell durchlassen. Das Filtrat hält neben Chlorbaryum immer etwas Chlorcalcium, welches nach dem Krystallisiren des ersteren in der Mutterlauge bleibt, und von welchem die Krystalle des salzsauren Baryts theils durch Umkrystallisiren, theils durch Behandlung mit Weingeist völlig befreit werden. — Diese Schwierigkeiten werden durch die von Duflos (*Schw.* 65, 236) angegebene Verbesserung beseitigt: Man glüht ein feines und genaues Gemeng von 30 Th. Schwerspath, 18 Th. Chlorcalcium und 7 Th. Kohle (oder nach seiner neuern Angabe 4 Th. Schwerspath, 2 Th. Chlorcalcium und 1 Th. Kienrufs) so lange in einem Tiegel, als sich aus der dickflüssigen Masse Flämmchen von Kohlenoxydgas entwickeln, schöpft sie mit einem eisernen Löffel aus, pulvert sie fein, kocht sie mit 10 Th. Wasser und filtrirt. Durch die Kohle wird der schwefelsaure Kalk in Schwefelcalcium verwandelt und dadurch die Zersetzung des erzeugten Chlorbaryums gehindert. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen salzsauren Baryts kommt der des angewandten Schwerspaths gleich. Man kann wässriges Chlorcalcium mit dem Schwerspathpulver und Kienrufs im eisernen Kessel unter Umrühren zur Trockne einkochen und den Rückstand in den Tiegel bringen. Duflos. Mitscherlich fügt neben der Kohle Eisenfeile hinzu.

Das Salz wird durch Umkrystallisiren, zum Theil auch durch Glühen und Ausziehen mit Weingeist gereinigt.

Verunreinigungen. Salzsaurer Strontian, sofern mancher Schwerspath etwas schwefelsauren Strontian hält; durch Weingeist auszuziehen. — *Salzsaurer Kalk*, theils vom Schwerspath, theils von der Bereitung nach 3) herrührend. Ebenfalls durch Weingeist auszuziehen. Sowohl salzsaurer Strontian als salzsaurer Kalk färben die Weingeistflamme roth, aber der salzsaure Kalk wird aus der wässrigen Lösung durch Kleesäure gefällt, der salzsaure Strontian nicht. — *Salzsaure Alaunerde* und *salzsaures Eisenoxyd*. Von, dem Schwerspath beigemengtem, Thon und Eisenoxyd herrührend; besonders bei Weise 2 sich dem salzsauren Baryt beimischend. Durch Glühen zerstörbar, durch Barytwasser oder kohlensauren Baryt fällbar, durch Weingeist ausziehbar. — *Blausaurer Baryt* [wohl blausaurer Eisenoxydul-Baryt], von Buchner (*Repert.* 41, 405) im käuflichen Salze bemerkt. Fällt Eisenoxydsalze blau.

Wasserhelle luftbeständige Tafeln. Xsystem 2 u. 2gliedrig; die Form der Schwerspathkrystalle, nur andere Winkel. (*Fig.* 51 u. 52). $u^1 : u = 92° 30'$; $u : a = 156° 20'$; $p : i = 122° 40'$; $p : ii = 142°$; $p : y = 140$. v. Kobell (*Schw.* 64, 298). vgl. Haidinger (*Edinb. J. of Sc.* 1, 101). Von 3,0497 spec. Gew. Karsten. Zerknistert auf dem Feuer.

	Berechnung.		J. Davy.	Pleischl.	Richter.
Ba	68,6	56,23	83,91	84,3	82,25
Cl	35,4	29,02			
2HO	18	14,75	16,09	15,7	17,75
BaCl, 2HO	122	100,00	100,00	100,0	100,00

Oder:	Berechnung.	
BaO	76,6	62,79
HCl	36,4	29,83
HO	9	7,38
BaO, HCl + Aq	122	100,00

Oder:	Berechnung.		Berzelius.	Aiken.	Kirwan.	Bucholz.
BaO	76,6	62,79	61,852	62,47	64	63,74
MuO²	27,4	22,46	23,349	22,93	20	20,26
2HO	18	14,75	14,799	14,60	16	16,00
	122	100,00	100,000	100,00	100	100,00

100 Th. Wasser lösen bei 0° 32,62 Th. Chlorbaryum, und für jeden Grad über 0° 0,2711 weiter; 100 Th. Wasser lösen bei 15,6° 43,5 und bei 105,5° 78 krystallisirten salzsauren Baryt. Gay-Lussac. 1 Th. krystallisirter salzsaurer Baryt löst sich bei 18,1° in 2,257 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,2851 spec. Gewicht. Karsten. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung: 1,270. Anthon. vgl. Brandes u. Melm (*Repert.* 14, 97). — Salzsäurehaltiges Wasser löst weniger als reines, und concentrirte Salzsäure fast gar nichts, daher sie die gesättigte wässrige Lösung fällt. Heifser absoluter Weingeist löst nur $1/400$ Th. der Krystalle, wasserhaltender mehr.

B. Unterchlorigsaurer Baryt? — 1 At. Barythydrat absorbirt 1 At. Chlorgas; die Verbindung wird in einer Atmosphäre von Kohlensäure in 2 Tagen völlig zersetzt. Grouvelle (*Ann. Chim. Phys.* 17, 40).

C. Chlorsaurer Baryt. — 1. Man sättigt wässrige Chlorsäure durch Barytwasser oder kohlensauren Baryt. — a. Wheeler (*Ann. Chim. Phys.* 7, 74) mischt eine heifse Lösung des chlorsauren Kali's mit Kieselflusssäure, so dass diese ein wenig vorwaltet (was sich daran erkennen lässt, dass die Flüssigkeit mit Ammoniak noch einen Niederschlag von Kieselerde erzeugt); erhitzt das Gemisch einige Minuten gelinde, wo das Fluor-Siliciumkalium gallertartig niederfällt; filtrirt hierauf, sättigt die Flüssigkeit, welche Chlorsäure und etwas überschüssige Kieselflusssäure enthält, mit kohlensaurem Baryt, wo blofs chlorsaurer Baryt gelöst bleibt, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. — b. Duflos (*N. Br. Arch.* 23, 306) fügt zu der Lösung von 27 Th. chlorsaurem Natron in 54 Th. Wasser die Lösung von 38 Th. Weinsäure in 38 Th. Wasser, giefst dieses Gemisch in die doppelte Menge von fast absolutem Weingeist, filtrirt nach 24 Stunden vom krystallisirten zweifach-weinsauren Natron ab, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, lässt den Weingeist verdunsten, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — 2. Chlorgas wird durch in warmem Wasser gelösten und vertheilten Baryt geleitet. Aus der Flüssigkeit lässt man den gröfsten Theil des salzsauren Baryts herauskrystallisiren, und entfernt dann den Rest desselben durch, in weder zu grofser, noch zu geringer Menge hinzugefügtes, phosphorsaures Silberoxyd. Die Flüssigkeit darf weder durch Salzsäure, noch durch salpetersaure Silber-

auflösung getrübt werden. CHENEVIX, VAUQUELIN. Zwar lässt sich durch Zusatz von Essigsäure die Wirkung des phosphorsauren Silberoxyds auf den salzsauren Baryt etwas beschleunigen, es entsteht aber dann ein mit essigsaurem gemengter chlorsaurer Baryt, der beim Erhitzen heftig verpufft. VAUQUELIN (*Schw.* 14, 111).

Wasserhelle vierseitige Säulen mit bald schiefer, bald gerader Endfläche; herb und stechend schmeckend. VAUQUELIN. — Das trockne Salz entwickelt in der Hitze 39 Proc. Sauerstoffgas und lässt Chlorbaryum mit etwas freiem Baryt. VAUQUELIN. Verpufft stark mit brennbaren Stoffen; mit Schwefel beim Erhitzen mit grünem Lichte, DUFLOS; zeigt, mit Vitriolöl übergossen, vorzüglich stark das blitzähnliche Leuchten. CHENEVIX. — Löst sich in 4 Th. kaltem, in weniger heifsem Wasser auf. CHENEVIX. Unauflöslich in Weingeist. VAUQUELIN.

	Trocken.		VAUQUELIN.	CHENEVIX.
BaO	76,6	50,39	46 bis 47	47,3
ClO^5	75,4	49,61	54 » 53	52,7
BaO,ClO^5	152	100,00	100 100	100,0

Die Krystalle halten nach CHENEVIX 10,8 Proc. Wasser.

D. *Ueberchlorsaurer Baryt.* — 1. Man sättigt wässrige Ueberchlorsäure mit Baryt oder kohlensaurem Baryt. — 2. Man bereitet aus kohlensaurem Zinkoxyd und Fluorsiliciumgas Fluorsiliciumzink, verwandelt dieses durch Kochen mit überchlorsaurem Kali und Wasser in überchlorsaures Zinkoxyd (s. dieses), fällt aus dessen Lösung das Zinkoxyd durch Barytwasser, filtrirt und dampft ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 25, 268; auch *Ann. Pharm.* 31, 345). — Lange Säulen. — Das getrocknete Salz lässt beim Glühen 60 Proc. Chlorbaryum. — Es zerfliefst an der Luft und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Papier, mit der wässrigen Lösung getränkt und entzündet, verbrennt mit grüner Flamme. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 303).

Baryum und Fluor.

A. *Fluor-Baryum.* — Fällt beim Vermischen der Flusssäure mit Barytwasser oder des flusssauren Natrons mit salpetersaurem Baryt nieder. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Man digerirt frisch gefällten, noch nassen kohlensauren Baryt mit überschüssiger wässriger Flusssäure, und giefst die Flüssigkeit, welche die unverbundene Säure nebst etwas Fluorbaryum gelöst enthält, ab. BERZELIUS. — Weifses Pulver, oder, durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten, feinkörnige Krystallrinde. BERZELIUS. — Verändert sich nicht beim Glühen. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Salz- und Salpeter-Säure und auch in wässriger Flusssäure. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Löst sich ein wenig in Wasser; beim Abdampfen der Lösung in Flusssäure bleibt es unverändert

zurück. Bei der Auflösung in wässriger Flusssäure erhitzt es sich blofs, wenn es Kieselerde hält. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 18).

	Berechnung.			BERZELIUS.
Ba	68,6	78,58	Baryt	87,47
F	18,7	21,42	Hyp. trockne Flusssäure	12,53
BaF	87,3	100,00		100,00

B. *Gewässertes Fluorboron-Fluorbaryum.* — Man fügt zu wässriger 4fach-flusssaurer Boraxsäure in kleinen Portionen so lange kohlensauren Baryt, als sich dieser auflöst. Bei zuviel Baryt würde unter Bildung von Fluorbaryum alle Boraxsäure frei werden. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt zuerst die etwa im Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhanden gewesene Boraxsäure, dann, bei Syrupdicke, das Fluorboron-Fluorbaryum. — Lange, rechtwinklig 4seitige Säulen und Nadeln, oft mit treppenförmigen Vertiefungen. Schmeckt andern Barytsalzen ähnlich, nicht sauer; röthet jedoch Lackmus. Verliert bei 40°, unter oberflächlichem Verwittern, Wasser; entwickelt beim Glühen zuerst flüssige Flussboraxsäure, dann Fluorborongas, und lässt Fluorbaryum. Wird durch Weingeist in ein sich lösendes saures Salz und in ein zurückbleibendes pulveriges basisches zersetzt. Leicht in Wasser löslich; an feuchter Luft zerfliefsend. BERZELIUS.

	Krystallisirt.		BERZELIUS.
BaF	87,3	50,69	39,51
BF^3	66,9	38,85	
2HO	18	10,46	10,42
$BaF, BF^3, 2Aq$	172,2	100,00	

Baryum und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaurer Baryt.* — 1. Man glüht salpetersauren Baryt gelinde und nicht zu lange, damit nicht zuviel freier Baryt entstehe, löst den Rückstand in Wasser, dampft die Lösung ab, löst wieder in Wasser, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab, und dampft zum Krystallisiren ab. HESS (*Pogg.* 12, 260). — 2. Man sättigt Barytwasser mit den aus rauchender Salpetersäure durch Erhitzen entwickelten Dämpfen, dampft ab, zieht die trockne Masse mit wenig Wasser aus, welches den salpetersauren Baryt zurücklässt, und dampft die Lösung ab. FRITZSCHE (*Pogg.* 19, 179). — Krystallisirt wie der salpetersaure Baryt. HESS. Die Krystalle sind luftbeständig. MITSCHERLICH.

	Krystallisirt.		HESS.
BaO	76,6	61,97	61,52
NO^3	38	30,74	
HO	9	7,29	
$BaO, NO^3 + Aq$	123,6	100,00	

HESS betrachtet die Krystalle als 2fach-gewässerten Stickoxyd-Baryt $= BaO, NO^2 + 2Aq$; das Wasser lässt sich nach ihm durch Erhitzen nicht für sich entfernen.

B. *Salpetersaurer Baryt.* — Der Baryt leuchtet im Dunkeln beim Befeuchten mit Salpetersäure. HEINRICH. — *Darstellung* wie die des salzsauren Baryts (II, 157, 1 u. 2). Wenn man die Salpetersäure hinreichend verdünnt und allmälig unter Umrühren hinzugiefst, so erleidet sie durch das wässrige Schwefelbaryum und durch das freiwerdende Hydrothion keine Zersetzung. — MOHR (*Ann. Pharm.* 25, 290) versetzt die heifs filtrirte Lösung des Schwefelbaryums mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Natron; beim Erkalten schiefst fast aller salpetersaure Baryt an, der durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren von anhängendem Schwefelnatrium befreit wird. Nach WITTSTEIN (*Repert.* 66, 69) jedoch zersetzt sich das aus 10 Th. Schwerspath und 2 Th. Kohle erhaltene Schwefelbaryum mit 7 Th. Chilisalpeter nur sehr unvollständig; die beim Erkalten anschiefsenden Krystalle halten wenig salpetersauren Baryt, und bestehen gröfstentheils aus Schwefelbaryum [Baryt?], welches noch durch Salpetersäure zu zersetzen ist. — DUFLOS fügt zu einer Lösung von 4 Th. krystallisirtem salzsauren Baryt in 8 Th. heifsem Wasser die Lösung von 3 Th. Chilisalpeter in 3 Th. heifsem Wasser, lässt das Gemisch unter fortwährendem Umrühren erkalten, wäscht die erhaltenen Krystalle nach dem Abtropfen mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren. — Diese Umwege sind nicht nöthig.

Durchscheinende, weifse, luftbeständige Oktaeder und Cubo-Oktaeder (*Fig.* 2 u. 4) von 3,1848 spec. Gew. KARSTEN, von scharfem, herben Geschmacke. Zerknistert in der Hitze, und schmilzt bei niedriger Temperatur. — Entwickelt in der Glühhitze Sauerstoffgas, Stickgas und Untersalpetersäure-Dampf, reinen Baryt lassend. Verpufft nur schwach mit brennbaren Körpern; auf glühenden Kohlen mit gelbweifsem Lichte. — Löst sich in Wasser unter schwacher Kälteerzeugung. 1 Th. Salz braucht bei 0° 20, bei 15° 12,5, bei 49° 5,9, bei 86° 3,4 und bei 101,6° 2,8 Th. Wasser zur Lösung. GAY-LUSSAC. Er löst sich bei 20° in 11,66 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0678 spec. Gewicht. KARSTEN. In Salpetersäure haltendem Wasser ist er viel weniger löslich, und in concentrirter Salpetersäure gar nicht; daher wird er aus der wässrigen Lösung durch Salpetersäure gefällt, und kohlensaurer Baryt wird von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 159). Nicht in Weingeist löslich.

	Krystallisirt.		BERZELIUS.	CLEM. u. DESORMES.	RICHTER.
BaO	76,6	58,6	58,4	60	61,3
NO^5	54	41,4	41,6	40	38,7
BaO,NO^5	130,6	100,0	100,0	100	100,0

C. *Kohlensaures Baryt-Ammoniak?* — Wässriges Ammoniak, welches nur zum geringen Theil mit Kohlensäure verbunden ist, trübt sich nicht mit Barytwasser oder salzsaurem Baryt, aufser beim Erhitzen oder mehrtägigen Stehen; so wird auch salzsaurer Baryt durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte nicht vollständig gefällt. In der Hitze wird in allen diesen Fällen die Kohlensäure in Verbindung mit Baryt vollständig niedergeschlagen. A. VOGEL (*Ann. Chim.* 89, 131 und *Schw.* 33, 204).

Baryum und Kalium.

A. *Kohlensaures Baryt-Kali.* — Kohlensaurer Baryt löst sich ein wenig in wässrigem kohlensauren Kali. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 24, 30).

B. *Schwefel-Kalium-Baryum.* — Durch Weifsglühen von 5 Th. schwefelsaurem Baryt und 5 Th. schwefelsaurem Kali in einem Kohlentiegel erhält man 5,6 Th. dieser Verbindung, so dass also über die Hälfte des Schwefelkaliums verdampft ist, und auf 64,3 Schwefelbaryum 35,7 Schwefelkalium geblieben sind. — Dunkelfleischrothe, durchscheinende, krystallisch-körnige, geschmolzene, etwas schwammige Masse, sich in Wasser vollständig, unter geringer Wärmeentwicklung, lösend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 244).

C. *Salpetersaures Baryt-Kali.* — Löst man in einer gesättigten Lösnng von Salpeter salpetersauren Baryt, oder in der von salpetersaurem Baryt Salpeter, so fällt eine Verbindung beider Salze nach gleichen Atomen heraus. Die gesättigten Lösungen beider Salze mischen sich ohne Fällung. KARSTEN (*Schriften der Berl. Akad.* 1841).

Baryum und Natrium.

96,6 Th. (1 At.) *kohlensaurer Baryt* schmilzt mit 53,2 Th. (1 At.) trocknem *kohlensauren Natron* in starker Rothglühhitze zu einer durchsichtigen Flüssigkeit zusammen, so dünn, wie Wasser, beim Erkalten krystallisch erstarrend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 246).

1 *Th. Baryt* mit 2 *Th. kohlensaurem Natron* geglüht, gibt eine hellgrüne, halb verglaste, schlecht vereinigte Masse. GUYTON-MORVEAU. — Baryt oder kohlensaurer Baryt, mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen, zieht sich in dieselbe. BERZELIUS.

1 Th. *Baryt* gibt mit 2 Th. *Borax* ein durchsichtiges, wenig gefärbtes Glas. GUYTON-MORVEAU. Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhält man ein klares Glas, welches bei weniger Baryt nach dem Erkalten klar bleibt, aber durch stofsweises Blasen getrübt werden kann; bei mehr Baryt erhält es beim Erkalten am Boden einen milchweifsen warzenförmigen Anwuchs, und bei noch mehr wird es vom Boden aus milchig und endlich ganz schmelzweifs. BERZELIUS.

1 Th. *Baryt* gibt mit 2 Th. gewöhnlichem *halb-phosphorsauren Natron* ein klares Glas. GUYTON-MORVEAU.

Baryt löst sich in *phosphorsaurem Natron-Ammoniak* vor dem Löthrohr auf der Kohle nach vorangegangenem Schäumen zu einem klaren Glase, welches bei weniger Baryt beim Erkalten klar bleibt, bei mehr stellenweise milchweifs, und bei noch mehr durch und durch schmelzweifs wird. BERZELIUS.

83,6 Th. (1 At.) *Schwefelbaryum* liefern, mit 53,2 Th. (1 At.) trocknem *kohlensauren Natron* geschmolzen, eine hellbraune, undurchsichtige Masse von körnigem Bruch, aus welcher Wasser Schwefelnatrium auszieht, während kohlensaurer Baryt bleibt. BERTHIER.

116,6 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Baryt* mit 71,6 Th. (1 At.) trocknem *kohlensauren Natron* (oder auch 1 At. kohlensaurer Baryt mit 1 At. schwefelsaurem Natron) gibt ein leicht schmelzbares Gemisch, nach dem Erstarren weifs, undurchsichtig, steinig, von unebenem, wenig krystallischen Bruche. BERTHIER.

1 At. *schwefelsaurer Baryt* schmilzt mit 1 At. *Einfach-Schwefelnatrium* in der Weifsglühhitze zu einem ziemlich dünnen Teige, nach dem Erkalten olivengrün, undurchsichtig, dicht, von mattem körnigen Bruche, an Wasser das Schwefelnatrium abtretend. Berthier.

116,6 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Baryt* mit 71,2 Th. (1 At.) trocknem *schwefelsauren Natron* schmilzt in der Weifsglühhitze völlig und erstarrt zu einer weifsen undurchsichtigen Masse von krystallisch-körnigem Bruch. Berthier.

98,6 Th. (1 At.) *kohlensaurer Baryt* schmilzt mit 58,6 Th. (1 At.) *Chlornatrium* schnell zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche Dämpfe von Chlornatrium aushaucht und zu einer weifsen durchscheinenden Masse von schuppigem unebenen Bruche erstarrt. Berthier.

116,6 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Baryt* schmilzt äufserst leicht mit 58,6 Th. (1 At.) *Chlornatrium*, und gibt beim Erkalten eine etwas durchscheinende dichte, homogene Masse, von unebenem krystallischen Bruche. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 43, 302).

Baryum und Baryum.

98,6 Th. (1 At.) *kohlensaurer Baryt* mit 104 Th. (1 At.) *Chlorbaryum* gibt in der Glühhitze eine durchsichtige dünne Flüssigkeit, die zu einer weifsen durchscheinenden Masse von schuppig krystallischem Bruche erstarrt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 38, 253); Döbereiner (*Pogg.* 15, 240).

Glüht man Phosphorsäurehydrat mit salzsaurem Baryt, und zieht aus der erkalteten Masse durch Wasser den Ueberschuss des letztern, so bleibt eine Verbindung von *phosphorsaurem Baryt* mit *Chlorbaryum* zurück, jedoch in veränderlichem Verhältnisse, nach den Analysen a, a; wirft man am Ende des Glühens kohlensaures Ammoniak in den Tiegel, so erhält man die Verhältnisse b, b, b, b. H. Rose.

	a	a	b	b	b	b
Baryt	57,07	66,40	59,74	64,16	61,86	60,14
Phosphorsäure	29,09	23,09	31,23	26,09	34,04	36,18
Chlorbaryum	13,84	10,51	9,03	9,75	4,10	3,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1 At. *Schwefelbaryum* schmilzt mit 1 At. *Chlorbaryum* zu einem dünnen Teig, nach dem Erkalten kermesfarbig, undurchsichtig, von wenig schuppigem und glänzenden Bruche. — Bei 2 At. Schwefelbaryum erhält man einen zähen Teig, der zu einer rothbraunen undurchsichtigen dichten Masse von mattem Bruch erstarrt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 43, 302).

Durch Zusammenschmelzen von 1 At. *schwefelsaurem Baryt* mit 1 At. *Chlorbaryum* erhält man eine weifse, sehr durchscheinende Masse von schuppig blättrigem Bruche. — Bei 2 At. schwefelsaurem Baryt gleicht sie völlig dem salinischen Marmor. Berthier.

Fluorbaryum-Chlorbaryum. — Fällt nieder beim Vermischen von salzsaurem Baryt mit flusssaurem Natron oder Kali, oder beim Fällen des in wässriger Salzsäure gelösten Fluorbaryums durch Ammoniak. — Weifses Pulver, oder, durch Abdampfen der Lösung erhalten, körnige Krystalle, beim Glühen keinen Gewichtsverlust erleidend. — Wasser, welches die Verbindung leichter löst, als das reine Fluorbaryum, bewirkt theilweise Zersetzung, indem es vorzugsweise salzsauren Baryt auszieht. Berzelius (*Pogg.* 1, 19).

	Berechnung.		Oder:		
BaCl	104	54,36	2 Ba	137,2	71,72
BaF	87,3	45,64	Cl	35,4	18,51
			F	18,7	9,77
BaCl,BaF	191,3	100,00		191,3	100,00

Salpeter-phosphorsaurer Baryt. — Bildet sich beim Vermischen des salpetersauren Baryts mit phosphorsaurem Ammoniak als ein gallertartiger, schwierig auszuwaschender und daher durch Auspressen von der Flüssigkeit zu befreiender Niederschlag, welcher an kochendes Wasser den salpetersauren Baryt abtritt, während der phosphorsaure zurückbleibt. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 162).

Fernere Verbindungen des Baryums.

Mit Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber.

FÜNFTES CAPITEL.

STRONTIUM.

HOPE account of a mineral from Strontian etc. *Transactions of the royal Society of Edinburgh.* 4, 3.
KLAPROTH. *Crell Ann.* 1793, 2, 189 und 1794, 1, 99.
KIRWAN. *Crell Ann.* 1795, 2, 119 u. 205.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 29, 270; auch *Scher. J.* 3, 652.
STROMEYER. *Schw.* 19, 229; auch *Gilb.* 54, 245.

Geschichte. Der 1787 bei Strontian entdeckte natürliche kohlensaure Strontian wurde anfänglich für kohlensauren Baryt gehalten; CRAWFORD's 1790 geäufserte Vermuthung, dass dieses Fossil eine eigenthümliche Erde enthalte, wurde 1792 von HOPE, 1793 von KLAPROTH bestätigt. H. DAVY stellte zuerst 1808 daraus das Metall dar.

Vorkommen. Als schwefelsaurer Strontian und als kohlensaurer Strontian; in kleiner Menge im Arragonit und Brewsterit; in sehr kleiner Menge im Mineralwasser von Karlsbad, von Königswart, von Kaiser-Franzensbrunn und der Salzquelle bei Eger, BERZELIUS (*Gilb.* 74, 145 u. 290; *Pogg.* 4, 250), von Marienbad, STEINMANN, von Bilin, REUSS, von Luhatschiwitz in Böhmen, PLANIAVA, von Ernabrunn am Harz, BLEY, von Pyrmont, BRANDES, von Selters, O. HENRY, von Kissingen und von Marienfels bei Nassstädten, KASTNER, von Ems, GM., von Lavey bei Bex, BAUP, von Vic sur Serre und Galmier, O. HENRY, von St. Allyre, GIRARDIN, von Bulgneville, BRACONNOT, und von Hammam Berda und Hammam Mascoutin in Algier, TRIPIER.

Darstellung. Wie die des Baryums nach 1) und 2). — Der Teig, in welchen bei der Weise 1) das Quecksilber gebracht wird, besteht aus angefeuchtetem Strontianhydrat oder salzsaurem Strontian. H. Davy. — Hare verfährt wie beim Baryum. — Clarke's Weise mit dem Knallgasgebläse: (*Schw.* 18, 249 und *Gilb.* 62, 368).

Eigenschaften. Dem Baryum an Farbe ähnlich; wenig glänzend; in Vitriolöl niedersinkend; ductil; schwieriger, als Baryum, schmelzend. H. Davy. — Silberweifs. Clarke.

Verbindungen des Strontiums.

Strontium und Sauerstoff.

A. *Strontian.* SrO.

Strontiumoxyd, Strontion, Strontit, Strontianerde, Strontiane.

Bildung. Strontium oxydirt sich schnell (langsam, Clarke) an der Luft, indem es sich in Strontian [hydrat?] verwandelt; an der Luft erhitzt, verbrennt es zu Strontian; in Wasser geworfen, bildet es unter Entwicklung von Wasserstoffgas Strontianwasser. H. Davy.

Darstellung. Nach den beim Baryt angegebenen Weisen. Nach Smith auch durch stärkeres Glühen des Hydrats.

Eigenschaften. Grauweifse, porose Masse, von 3,0 bis 4,0 H. Davy, von 3,9321 Karsten, spec. Gewicht. Nicht in der Hitze schmelzend; nicht verflüchtigbar. Schmeckt alkalisch, wirkt alkalisch auf die Pflanzenfarben; wirkt weniger ätzend, als Kali, Natron und Baryt.

	Berechnung.		Stromeyer.	H. Davy.	Berzelius.
Sr	44	84,6	84,67	86	84,55
O	8	15,4	15,33	14	15,45
SrO	52	100,0	100,00	100	100,00

SrO = 547,29 + 100 = 647,29. Berzelius.

Zersetzungen. Durch Elektricität, und durch den brennenden Strom des Knallgases.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Strontianhydrat.* — 1. Strontian zerfällt mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu einem weifsen Pulver. — 2. Beim schwachen Glühen der Strontiankrystalle bleibt geschmolzenes Hydrat als eine wasserhelle dünne Flüssigkeit, die zu einer strahligen grauweifsen Masse erstarrt. Bucholz (*N. Gehl.* 4, 661). — 3. Die Strontiankrystalle lassen bei 100° das Hydrat als weifses Pulver. Smith. — Bei längerm Glühen wird das Hydrat durchsichtig, Bucholz, und bei stärkerm verliert es alles Wasser, Denham Smith (*Phil. Mag. J.* 9, 87; auch *Pogg.* 39, 196).

	Berechnung.		Smith, nach 3).
SrO	52	85,24	85,09
HO	9	14,76	14,91
SrO,HO	61	100,00	100,00

β. *Strontiankrystalle.* — Bilden sich beim Erkalten der in der Hitze bereiteten Strontianlösung. — Durchsichtig.

Xsystem 4gliedrig; *Fig.* 33; leicht nach p, minder leicht nach r spaltbar; p : e = 137° 48'; a : r = 132° 12'. Brooke (*Ann. Phil.* 23, 287). Die Krystalle verlieren in der Hitze (schon bei 100°, Smith), ohne im Krystallwasser zu zerfliefsen, 50 Proc. Wasser und lassen eine verwitterte Masse von Hydrat, Bucholz. Sie zerfallen an der Luft zu kohlensaurem Strontian.

	Berechnung.		Smith.	Noad.	R. Phillips.
SrO	52	39,1	39,58	38,53	36,24
9HO	81	60,9	60,42	61,47	63,76
SrO,9HO	133	100,0	100,00	100,00	100,00

Phillips (*Phil. Mag. J.* 6, 35) nimmt 10 At. Wasser an; Noad (*Phil. Mag. J.* 11, 301; 12, 52) leitet den von ihm über 9 At. gefundenen Ueberschuss von Wasser von anhängender Mutterlauge ab.

γ. *Strontianwasser.* — 1 Th. Strontiankrystalle löst sich in 50 kaltem, 2,4 kochendem Wasser. Bucholz. — Farblose, alkalisch reagirende und schmeckende Auflösung, welche sich an der Luft mit einer Haut von kohlensaurem Strontian überzieht, und durch Schwefelsäure gefällt wird.

b. Mit Säuren bildet der Strontian die *Strontiansalze.* Das spec. Gew. derselben liegt zwischen dem der Baryt- und dem der Kalk-Salze. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; nicht giftig, wenn es nicht ihre Säure ist. Sie färben die Löthrohrflamme carminroth; die löslichen, besonders der salzsaure Strontian, ertheilen diese Farbe auch der Flamme des Kerzenlichts, an dessen Docht man sie bringt, des erhitzten Weingeistes, und nach Smith besonders lebhaft der des Holzgeistes. Die Aehnlichkeit dieser rothen Färbung mit der durch Lithonsalze hervorgebrachten verschwindet, wenn man zwischen Flamme und Auge ein Prisma bringt; hier zeigt die Lithonflamme einen einfachen rothen Strahl; die Strontianflamme zeigt viele rothe, durch dunkle Zwischenräume getrennte Strahlen, aufserdem einen pomeranzengelben und einen glänzenden blauen Strahl. Talbot (*Pogg.* 31, 592). — Salzsaurer Strontian, am Platindrath, röthet die Löthrohrflamme nur so lange, bis er zu Chlorstrontium geschmolzen ist, während Chlorlithium dieselbe fortwährend roth färbt. Salzsaurer Baryt, dem salzsauren Strontian beigemengt, hindert die rothe Färbung der Löthrohrflamme. Die Färbung der Weingeistflamme durch salzsauren Strontian wird bei Gegenwart von Barytsalzen mehr gelbroth, und durch viel Natronsalz gelb. H. Rose. — Kali und Natron entziehen den Strontiansalzen, mit Ausnahme des phosphorsauren und schwefelsauren Strontians, die Säure. Viele Strontiansalze lösen sich nicht in Wasser; aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Strontians, zum Theil in zersetzter Gestalt, in verdünnter Salpeter- oder Salz-Säure. Die in Wasser gelösten Salze geben einen weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag mit einfach-kohlensaurem, halbphosphor- oder arsen-saurem, und mit einfach-kleesaurem oder weinsaurem Ammoniak, Kali oder Natron. Zweifach-kohlensaures Kali fällt sie um so langsamer und schwächer, je verdünnter die Lösung; und eine sehr verdünnte blofs beim Erhitzen. —

Iodsaures Natron fällt die Strontiansalze bei gröfserer Concentration der Lösungen sogleich weifs, bei geringer erst nach einiger Zeit. H. ROSE. LIEBIG bemerkte keine Fällung, wohl wegen gröfserer Verdünnung. Mit einfach-chromsaurem Kali geben sie erst nach längerer Zeit einen gelben krystallischen Niederschlag. Bei gröfserer Verdünnung kein Niederschlag. SMITH. — Schwefelsäure und ihre Salze, selbst die Lösung des Gypses, fällen die Strontiansalze auch bei grofser Verdünnung, doch nicht bei so grofser und nicht so rasch, wie die Barytsalze; der gefällte schwefelsaure Strontian zeigt sich in Salz- und Salpeter-Säure nur ein wenig löslich. Eine Lösung des salpetersauren Strontians in Wasser, welche auf 1 Th. Strontian 2500 Th. Wasser enthält, gibt mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron noch einen Niederschlag, bei 5000 Th. Wasser schwache Trübung, bei 10000 Th. Wasser sehr schwache, bei 20000 Th. Wasser erst nach einigen Minuten sehr schwache, und bei 40000 Th. Wasser nach einigen Minuten kaum merkliche Trübung. Mit kleesaurem Ammoniak zeigt die Lösung bei 10000 Th. Wasser kaum merkliche Trübung, bei mehr Wasser nichts mehr. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 527). — Kleesäure fällt die Lösung weifs, bei gröfserer Verdünnung erst nach einiger Zeit, jedoch schneller, als beim Baryt. — Keinen Niederschlag geben mit Strontiansalzen folgende Stoffe: Ueberchlorsäure; Kieselflusssäure (wenigstens nicht, wenn das Strontiansalz etwas freie Säure hält); zweifach-kohlensaures Kali; zweifach-chromsaures Kali; Hydrothion-Ammoniak; bernsteinsaures Ammoniak (nur bei grofser Concentration in längerer Zeit entsteht ein, in Salzsäure löslicher, Niederschlag); Einfach-Cyaneisenkalium, H. ROSE (*Pogg.* 44, 445); Anderthalb-Cyaneisenkalium.

c. Mit Erden zu Schmelzen und Gläsern.

d. Mit einigen schweren Metalloxyden auf nassem Wege.

e. Mit einigen organischen Stoffen.

B. *Strontiumhyperoxyd.*

Noch nicht für sich bekannt, sondern nur als *Hydrat*, welches beim Vermischen des Strontianwassers mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd, oder mit nicht überschüssigem salzsauren oder salpetersauren Wasserstoffhyperoxyd in perlglänzenden Schuppen niederfällt. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, 313).

Strontium und Kohlenstoff.

Kohlensaurer Strontian. — a. *Einfach.* — Findet sich als *Strontianit.* — Bildet sich beim Aussetzen des Strontians und seiner Verbindungen mit Wasser an die Luft. — Wird wie der kohlensaure Baryt dargestellt. Lässt sich nach ZORGA krystallisch erhalten, wie der kohlensaure Baryt (II, 138).

Xsystem des natürlichen 2 u. 2gliedrig mit den Formen des Arragonits, FUCHS, MITSCHERLICH; 3 u. 3gliedrig, HAUY; er ist durchscheinend, wachsglänzend, und von 3,605 MOHS, 3,6245 KARSTEN spec. Gewicht; — der künstliche ist eine

weifse, zart anzufühlende, lose zusammenhängende Materie. — Schmilzt bei 226° WEDGW. zu einem durchsichtigen Glase. SAUSSURE (*J. Phys.* 45, 24). Geschmacklos. Selbst der natürliche reagirt als Pulver alkalisch. PLEISCHL.

	Berechnung.		STROMEYER.	THOMSON.	URE.	SCHAFFGOTSCH.	BÉRARD
SrO	52	70,27	70,313	70,1	69,8	69,73	73,6
CO^2	22	29,73	29,687	29,9	30,2	30,27	26,4
SrO,CO^2	74	100,00	100,000	100,0	100,0	100,00	100,0

	KLAPROTH, KIRWAN.	PELLETIER.	HOPE.
SrO	69,5	62	61,2
CO^2	30,0	30	30,2
Wasser	0,5	8	8,6
	100,0	100	100,0

Verflüchtigt sich auf der durch Sauerstoffgas entzündeten Kohle mit rothem Lichte. Verliert die Kohlensäure in heftigem Essenfeuer, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; schon in ³/₄ Stunden, mit Beibehaltung der Gestalt, aber mit verringertem Volum. ABICH (*Pogg.* 23, 315). Verliert die Säure bei schwächerm Glühen, wenn Wasserdampf darüber streicht, welcher Hydrat bildet. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Schmilzt vor dem Löthrohre an den Kanten, und schwillt dann schnell zu blumenkohlartigen, lebhaft leuchtenden, der Flamme eine röthliche Farbe ertheilenden und alkalisch reagirenden Verzweigungen auf. BERZELIUS. — Löst sich leicht in kaltem wässrigen salz-, salpeter- oder bernstein-sauren Ammoniak. A. VOGEL, BRETT, WITTSTEIN. 74 Th. (1 At.) kohlensaurer Strontian, mit der Lösung von 54 Th. (1 At.) Salmiak 8 Stunden lang gekocht, lösen sich unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak bis auf 3,3 Th. auf; die Lösung hält kein Ammoniak mehr. SMITH. — Löst sich in 1536 Th. kochendem Wasser auf. HOPE.

b. *Saurer.* — Das Salz a ist in wässriger Kohlensäure ein wenig löslich, sich beim Abdampfen der Auflösung in Nadeln wieder abscheidend. Die Lösung wirkt auf die Farbe der Veilchen und des gerötheten Lackmus alkalisch. PLEISCHL.

Strontium und Boron.

Boraxsaurer Strontian. — a. *Zweifach.* — Durch Fällung eines neutralen Strontiansalzes mit Borax. Weifses Pulver, den Veilchensaft grün färbend, in 130 Th. kochendem Wasser auflöslich. HOPE. Löst sich leicht in kaltem wässrigen salz- oder salpeter-sauren Ammoniak. BRETT.

b. *Sechsfach.* — Der in einem Strontiansalze durch 6fach-boraxsaures Kali erzeugte weifse Niederschlag. — Löst sich in gröfseren Mengen Wassers auf, mit alkalischer Reaction. LAURENT.

Strontium und Phosphor.

A. *Phosphor-Strontium.* — Verhält sich dem Phosphorbaryum ähnlich.

B. *Unterphosphorigsaurer Strontian.* — Wird wie das Barytsalz nach Weise 1) und 2) erhalten (II, 141). — Schwierig krystallisirbar. DULONG. Dem Barytsalze sehr ähnlich. Entwickelt gleich diesem beim Erhitzen unter denselben Erscheinungen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und lässt mit Phosphoroxyd gemengten halb-phosphorsauren Baryt. H. ROSE (*Pogg.* 9, 372; 12, 84). Sehr leicht in Wasser löslich. DULONG.

C. *Phosphorigsaurer Strontian.* — *Halb.* — Krystallisirt bei freiwilligem Verdampfen seiner wässrigen Lösung. DULONG. Im Wasser gelöster Dreifach-Chlorphosphor gibt nach der Sättigung mit Ammoniak mit salzsaurem Strontian einen geringen Niederschlag; aber beim Verdunsten des Gemisches setzt sich das Salz krystallisch ab. Das gewaschene und im Vacuum über Vitriolöl getrocknete Salz entwickelt beim Glühen Wasserstoffgas nebst einer Spur Wasser und Phosphor, und lässt halb-[pyro-]phosphorsauren Strontian mit einem kleinen Ueberschuss von Basis und etwas Phosphoroxyd ($2SrO, 2HO, PO^3 = 2SrO, PO^5 + 2H$). H. ROSE (*Pogg.* 9, 27). — Löst sich schwierig in Wasser; die Auflösung lässt beim Erhitzen perlglänzendes *basisches Salz* [drittel?] fallen, während *saures* [einfach?], schwierig krystallisirendes, gelöst bleibt. DULONG.

D. *Phosphorsaurer Strontian.* — *Halb.* — Man fällt den salz- oder salpeter-sauren Strontian durch gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron. — Weifses, geschmackloses Pulver, welches vor dem Löthrohre zu einem weifsen Schmelz schmilzt. VAUQUELIN. — Wird durch Kali und Natron nicht zersetzt. BERZELIUS. — Löst sich nicht in Wasser, aber in wässriger Phosphor-, Salz- und Salpeter-Säure, VAUQUELIN, und leicht in der kalten Lösung von salz-, salpeter- oder bernstein-saurem Ammoniak, daraus durch wenig Ammoniak theilweise, durch mehr vollständig fällbar. BRETT, WITTSTEIN.

	Geglüht.		VAUQUELIN.	STROMEYER.
2SrO	104	59,29	58,76	63,435
PO^5	71,4	40,71	41,24	36,565
$2SrO,PO^5$	175,4	100,00	100,00	100,000

Strontium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefel-Strontium.* — 100 Th. schwefelsaurer Strontian, in einem Kohlentiegel heftig geglüht, liefern 64 Th. Schwefelstrontium. Dieses ist weifs, körnig, zusammengebacken, aber zerreiblich. BERTHIER. — Die Zer-

setzung des schwefelsauren Strontians durch Kohle erfolgt leichter, als die des schwefelsauren Baryts; zur Bereitung von Schwefelstrontium, um daraus verschiedene Strontiansalze darzustellen, dienen die beim Schwefelbaryum angeführten Weisen, besonders a, α u. β (II, 146), jedoch hat die Kohle ungefähr ⅓ des schwefelsauren Strontians zu betragen.

		Berechnung.	BERTHIER.
Sr	44	73,33	73,17
S	16	26,67	26,83
SrS	60	100,00	100,00

Die Auflösung des Schwefelstrontiums in kochendem Wasser setzt beim Erkalten viele Krystalle von reinem Strontian ab, BERTHOLLET (*J. polytechn. Cah.* 11, 315), H. ROSE (*Pogg.* 55, 430): die Mutterlauge hält Hydrothion-Schwefel-Strontium oder Zweifach-Hydrothion-Strontian. Zieht man das Schwefelstrontium mit einer ungenügenden Menge Wasser aus, so nimmt dieses vorzüglich Zweifach-Hydrothion-Strontian auf, und der Rückstand theilt neuen Wassermengen fast reinen Strontian mit. H. ROSE.

B. *Hydrothion-Schwefelstrontium* oder *Zweifach-Hydrothion-Strontian.* — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Schwefelstrontium oder durch Strontianwasser Hydrothiongas bis zur Sättigung. BERZELIUS. — 2. Man löst Schwefelstrontium in kochendem Wasser, und lässt durch Erkälten den Strontian daraus anschiefsen. H. ROSE. — Die nach 1) erhaltene Flüssigkeit, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, liefert grofse, gestreifte Säulen, welche 4seitig zu sein scheinen, sich im trocknen Zustande an der Luft in mehreren Tagen nicht verändern, und welche beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, dieses nebst dem zweiten Atom Hydrothion unter Kochen verlieren, und weifses, pulveriges Einfach-Schwefelstrontium lassen. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 442). — Die wässrige Lösung, in einer Retorte gekocht, entwickelt reichlich Hydrothiongas, noch leichter, als die Barytverbindung, und setzt bei jedesmaligem Erkälten Strontiankrystalle ab, welchen sich erst bei grofser Concentration der Flüssigkeit auch Krystalle von Zweifach-Hydrothion-Strontian beimengen. BERTHOLLET, H. ROSE.

C. *Hydrothioniger Strontian.* — Kommt mit dem hydrothionigen Baryt überein.

D. *Unterschwefligsaurer Strontian.* — Die Auflösung des Schwefelstrontiums wird der Luft ausgesetzt, oder vom schwefligsauren Gase durchstrichen, bis sie entfärbt ist, HERSCHEL, wobei sich im erstern Falle kohlensaurer Strontian, im letztern Schwefel niederschlägt. Beim Vermischen der Flüssigkeit mit Weingeist scheidet sich der unterschwefligsaure Strontian in zarten, atlasglänzenden Krystallen ab, GROTTHUSS (*Schw.* 9, 334); beim Abdampfen der Flüssigkeit

erhält man ihn in durchsichtigen, rhomboidalen Krystallen. GAY-LUSSAC. Die Krystalle sind sehr grofs. RAMMELSBERG. Das Salz schmeckt anfangs fade, dann schweflig; verhält sich neutral gegen Pflanzenfarben. GAY-LUSSAC. — Luftbeständig; verliert sein Wasser bei 50 bis 60°, ohne übrigens zersetzt zu werden; verwandelt sich bei höherer Temperatur, unter Entwicklung von Schwefel, in schwefelsauren Strontian und in Schwefelstrontium. GAY-LUSSAC. Verliert sein Wasser noch nicht bei 60°; hält noch bei 180° 6 Proc. Wasser zurück, zersetzt sich bei etwas stärkerer Hitze in Wasser, Schwefel und etwas schweflige Säure, die entweichen, und in ein weifses pulvriges Gemeng von Schwefelstrontium, schwefligsaurem Strontian und schwefelsaurem Strontian. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 301). — Mit Salpetersäure behandelt, wird es zu schwefelsaurem Strontian mit einer 2fachen Menge Schwefelsäure. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 85, 199; 95, 165). — Es löst sich in 6 Th. kaltem Wasser, GAY-LUSSAC; in 4 Th. Wasser von 13°, in 1¾ kochendem, HERSCHEL.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
SrO	52	35,86	36,09
S^2O^2	48	33,10	
5 HO	45	31,04	
SrO,S^2O^2+5Aq	145	100,00	

E. *Schwefligsaurer Strontian.* — Geschmackloses, kaum in Wasser lösliches Pulver, das sich an der Luft in schwefelsauren Strontian verwandelt.

F. *Unterschwefelsaurer Strontian.* — Xsystem 6gliedrig; *Fig.* 132; undeutlicher Blätterdurchgang nach p; $r : r^5 = 120°$. Schmeckt bitter. Luftbeständig; verknistert schwach im Feuer, und lässt beim Glühen 57,75 Proc. schwefelsauren Strontian. Löst sich in 4,5 Th. Wasser von 16°, in 1,5 kochendem; nicht in Weingeist. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
SrO	52	32,5	32,54
S^2O^5	72	45,0	45,36
4 HO	36	22,5	22,10
SrO,S^2O^5+4Aq	160	100,0	100,00

G. *Schwefelsaurer Strontian.* — a. *Einfach.* — Findet sich in der Natur als *Cölestin.* — Fällt nieder beim Vermischen eines aufgelösten Strontiansalzes mit Schwefelsäure oder einem aufgelösten schwefelsauren Salze. Auch eine Gypslösung fällt die Strontiansalze. — Strontian erhitzt sich mit Vitriolöl, ohne zu erglühen, JUL. FONTENELLE u. QUESNEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* 37, 223); bei gröfsern Massen kommt er zum Glühen, KASTNER (*Kastn. Arch.* 16, 229).

Xsystem des natürlichen 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 61 und viele andere Gestalten; spaltbar nach p, weniger gut nach u und u'; $u' : u = 104° 48'$ HAUY, 103° 42' PHILLIPS. Spec. Gewicht des natürlichen 3,953 BREITHAUPT, des künstlichen 3,5883

KARSTEN. Der künstliche erscheint als ein weifses Pulver. Er ist geschmacklos. In heftiger Hitze schmilzt er zu einer glasartigen Masse.

	Berechnung.		STROMEYER.	KIRWAN, CLAYFIELD, HENRY, KLAPROTH.	VAUQUELIN.
SrO	52	56,52	57	58	54
SO^3	40	43,48	43	42	46
SrO,SO^3	92	100,00	100	100	100

Wird durch Glühen mit Kohle zu Schwefelstrontium. Arsensäure treibt nach MORETTI (*Schw.* 9, 169) in der Hitze die Schwefelsäure aus. — Löst sich in 3840 Th. kochendem Wasser auf, HOPE; in 15029 Th. Wasser von 11°, in 3544 kochendem, BRANDES u. SILBER (*Br. Arch.* 33, 61); in 3600 Th. Wasser von 15,5°, minder reichlich in Wasser, welches schwefelsaures Natron, noch sparsamer in solchem, welches Schwefelsäure hält, ANDREWS (*Phil. Mag. Ann.* 7, 406). Löst sich langsam, aber vollständig in Kochsalzlösung (Unterschied vom schwefelsauren Baryt), daraus durch Schwefelsäure fällbar, WACKENRODER; löst sich nicht in Salmiaklösung, BRETT.

b. *Saurer.* — Der einfach-schwefelsaure Strontian gibt mit kochendem Vitriolöl eine Auflösung, aus welcher er durch Wasser wieder gefällt wird. HOPE, KLAPROTH, MORETTI.

H. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelstrontium* und *Hydrothiocarbon-Strontian.* — Die im luftleeren Raume abgedampfte braungelbe Lösung lässt eine strahlige, blasscitronengelbe, verwitterte Masse, welche beim jedesmaligen Befeuchten rothbraun wird, und welche leichter in Wasser löslich ist, als das Barytsalz. BERZELIUS.

Strontium und Selen.

A. *Einfach-Selenstrontium* und *Hydroselen-Strontian.* — Auflöslich.

B. *Mehrfach-Selenstrontium* und *hydroseleniger Strontian.* — Hydroseleniges Kali erzeugt mit Strontiansalzen einen fleischrothen Niederschlag, der in der Glühhitze das Selen nicht verliert, und aus welchem Säuren Selen abscheiden. BERZELIUS.

C. *Selenigsaurer Strontian.* — a. *Einfach.* — Weifses, nicht schmelzbares, nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Zweifach.* — Wird wie der 2fach-selenigsaure Baryt erhalten. Setzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung als eine milchweifse, nicht krystallische Rinde ab; dieselbe schmilzt in der Hitze und entwickelt unter Aufblähen erst Wasser, dann die Hälfte der Säure, so dass schwammiger einfach-selenigsaurer Strontian bleibt. Schwierig in Wasser löslich, selbst in kochendem langsam. BERZELIUS.

Strontium und Iod.

A. *Iod-Strontium.* — Durch Sättigen des wässrigen Hydriods mit Strontian, kohlensaurem Strontian oder Schwefelstrontium und Abdampfen, oder nach der von O. HENRY beim Iodbaryum (II, 153) angegebenen Weise. — Schmilzt unter der Rothglühhitze bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung; beim Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Verflüchtigung des Iods in Strontian. Leicht in Wasser löslich. GAY-LUSSAC.

Iod-Strontian? — In der Glühhitze verbindet sich das Iod mit Strontian. GAY-LUSSAC. Die Verbindung enthält gleiche Atome Iod und Strontian, und verliert ihr Iod in zu starker Glühhitze. GROUVELLE.

B. *Iodsaurer Strontian.* — 1. Man löst Iod in Strontianwasser; der meiste iodsaure Strontian fällt nieder, das Iodstrontium bleibt gelöst. GAY-LUSSAC. — 2. Man fällt wässrigen salzsauren Strontian durch iodsaures Natron. a. Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so erhalt man Salz α als Pulver; b. in der Kälte Salz β in Krystallen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 575). — Das entwässerte Salz entwickelt beim Glühen Ioddampf und 12,452 Proc. Sauerstoffgas und lässt 40,244 Proc. eines aus fünftel-iodsaurem Strontian bestehenden Rückstandes. ($5(SrO,JO^5) = 5SrO,JO^7 + 4J + 18O$). Es löst sich leicht in kalter Salzsäure unter dunkelgelber Färbung derselben und Entwicklung von Chlor. RAMMELSBERG.

α. *Einfach-gewässert.* — Nach 2, a). Weifses Pulver.

β. *Sechsfach-gewässert.* — Nach 1) oder 2, b). Kleine Krystalle, welche Oktaeder zu sein scheinen. GAY-LUSSAC.

1 Th. Salz β löst sich in 416 Th. Wasser von 15°, in 138 Th. kochendem, GAY-LUSSAC; es löst sich in 342 Th. Wasser von 15°, in 110 Th. kochendem, und auch in erwärmter Salpetersäure schwierig. RAMMELSBERG.

Entwässert.		
SrO	52	23,85
JO^5	166	76,15
SrO,JO^5	218	100,00

Salz α.			RAMMELSBERG.
SrO	52	22,91	23,37
JO^5	166	73,13	72,46
HO	9	3,96	4,17
+Aq	227	100,00	100,00

Salz β.			RAMMELSBERG.
SrO	52	19,12	79,86
JO^5	166	61,03	
6HO	54	19,85	20,14
+6Aq	272	100,00	100,00

C. *Fünftel-überiodsaurer Strontian.* — Bleibt beim Glühen des iodsauren Strontians zurück. Zeigt, in Wasserstoffgas erhitzt, dieselben Erscheinungen, wie der fünftel-iodsaure Baryt, nur nicht so lebhafte Feuerentwicklung. RAMMELSBERG.

Strontium und Brom.

A. *Brom-Strontium.* — Die Auflösung des kohlensauren Strontians in wässrigem Hydrobrom wird zur Trockne abgedampft und erhitzt. — Weifse Masse, in der Glühhitze ohne Zersetzung schmelzend. BERTHEMOT, RAMMELSBERG.

Sechsfach-gewässertes Bromstrontium oder *fünffach-gewässerter Hydrobrom-Strontian.* — Krystallisirt beim Abdampfen und Erkälten der wässrigen Lösung des Bromstrontiums. — Sehr lange Nadeln. LÖWIG (*Mag. Pharm.* 33, 7). — Sie verwittern nach BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 74, 394) an der Luft, nach RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 238) nicht, selbst nicht über Vitriolöl. Sie verlieren ihr Wasser beim schwachen Erhitzen, LÖWIG, und schmelzen dabei in ihrem Krystallwasser. RAMMELSBERG. Sie färben die Flamme des Weingeistes und Kerzenlichts purpurroth. LÖWIG.

Trocken.			Gewässert.			RAMMELSBERG.	Oder:		
Sr	44	35,95	Sr	44	24,94	69,76	SrO	52	29,48
Br	78,4	64,05	Br	78,4	44,45		HBr	79,4	45,01
			6HO	54	30,61	30,24	5HO	45	25,51
Sr, Br	122,4	100,00		176,4	100,00	100,00		176,4	100,00

B. *Unterbromigsaurer Strontian?* — Das Brom verhält sich gegen Strontianwasser, wie gegen Barytwasser (II, 156), nur dass der bromsaure Strontian nicht niederfällt. BALARD.

C. *Bromsaurer Strontian* — 1. Man dampft die Lösung des kohlensauren Strontians in wässriger Bromsäure zum Krystallisiren ab. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 84 u. 87). — 2. Man löst Strontiankrystalle und Brom durch Schütteln in Wasser auf, und dampft die Lösung bei gelinder Wärme ab. Der bromsaure Strontian krystallisirt etwas früher, als das gewässerte Bromstrontium, doch lassen sich beide Verbindungen durch Umkrystallisiren nicht völlig scheiden. LÖWIG (*Mag. Pharm.* 33, 7). — Durch Erwärmen der Krystalle erhält man das trockne Salz, welches in der Glühhitze in Sauerstoffgas und Bromstrontium zerfällt. LÖWIG. Es verhält sich dabei, wie das Barytsalz, doch ist die Zersetzung nicht so stürmisch. RAMMELSBERG.

Die Krystalle halten 1 At. Wasser. Gerade rhombische Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 69. u' : u = 98° 40'; i : i' = 78° 15'. Sie verlieren ihr Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Vitriolöl, dagegen völlig bei 120°. RAMMELSBERG. Nach LÖWIG sind es 4seitige Nadeln, fester und weniger durchsichtig, als das gewässerte Bromstrontium, in trockner Luft verwitternd. — Die Krystalle lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG.

Entwässert.			Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
SrO	52	30,52	SrO	52	28,99	28,82
BrO^5	118,4	69,48	BrO^5	118,4	66,00	66,19
			HO	9	5,01	4,99
SrO, BrO^5	170,4	100,00	SrO, BrO^5 + Aq	179,4	100,00	100,00

Strontium und Chlor.

A. *Chlor-Strontium.* — Strontian, in Chlorgas erhitzt, wird unter Ausscheidung von ½ Maafs Sauerstoffgas gegen 1 Maafs absorbirtes Chlorgas zu Chlorstrontium. — Erhitzter Strontian absorbirt das salzsaure Gas unter Feuerentwicklung und Bildung von Wasser. Chevreul. — Wird aus dem gewässerten Chlorstrontium durch Glühen wasserfrei erhalten. — Nach schwächerm Erhitzen weifses Pulver, nach dem Schmelzen weifse, halbdurchsichtige, schmelzähnliche Masse. Strengflüssig, feuerbeständig, nicht die Elektricität leitend, von scharfem, bittern Geschmacke. Spec. Gewicht ungefähr 2,8033 Karsten. — Wird durch Glühen an der Luft alkalisch durch Verlust von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff. Kraus (*Pogg.* 43, 139). Also reciproke Affinität.

	Berechnung.		H. Davy.	Oder:			Vauquelin.	Val. Rose.	Stromeyer.	Kirwan
Sr	44	55,4	58	SrO	52	65,5	60,7	61,67	65,585	69
Cl	35,4	44,6	42	MuO^2	27,4	34,5	39,3	38,33	34,415	31
SrCl	79,4	100,0	100	SrO,MuO^2	79,4	100,0	100,0	100,00	100,000	100

Sechsfach-gewässertes Chlorstrontium oder *fünffach-gewässerter salzsaurer Strontian.* — Das Chlorstrontium verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung. — *Darstellung* wie beim salzsauren Baryt (II, 157). Am einfachsten durch Auflösen des durch Glühen von Cölestin mit ⅓ Kohle erhaltenen Schwefelstrontiums in Wasser und Sättigen des Filtrats mit Salzsäure. — Lange 6seitige Nadeln, die Flamme des Weingeistes und Kerzenlichts besonders lebhaft roth färbend. — Sie verwandeln sich beim Erhitzen unter Schmelzen in trocknes Chlorstrontium. — Sie zerfliefsen nur an feuchter Luft; sie lösen sich in ¾ Th. kaltem Wasser, in jeder Menge heifsem. Concentrirte Salzsäure fällt aus der Lösung einen Theil des Salzes. Hope. Sie lösen sich bei 15° in 6 Th. Weingeist von 0,833 spec Gew., Vauquelin, in 24 Th. kaltem und in 19 Th. kochendem absoluten Weingeist. Bucholz.

	Berechnung.		Kirwan.	Vauquelin.	Oder:		
SrCl	79,4	59,52	58	60	SrO,HCl	88,4	66,27
6HO	54	40,48	42	40	5HO	45	33,73
SrCl,6Aq	133,4	100,00	100	100	SrO,HCl+5Aq	133,4	100,00

B. *Chlorsaurer Strontian.* — Wird wie der chlorsaure Baryt erhalten. Krystallisirt in Nadeln, schmeckt kühlend, stechend und etwas herb. — Enthält nach Chenevix 26 Proc. Strontian, 46 Chlorsäure und 28 Wasser. — Schmilzt und verpufft mit Purpurflamme auf glühenden Kohlen. Vauquelin. — Zerfliefst an der Luft; löst sich leichter, als der salzsaure Strontian, in Weingeist. Chenevix.

C. *Ueberchlorsaurer Strontian.* — Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Kry-

stallmasse, die aber selbst in der Darre schnell zerfliefst. Die Lösung des Salzes in Weingeist verbrennt mit schöner Purpurflamme. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 304).

Strontium und Fluor.

Fluor-Strontium. — Wird wie das Fluorbaryum dargestellt. — Weifses Pulver. — Löst sich sehr wenig in Wasser und in wässriger Flusssäure. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 20).

Strontium und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaurer Strontian.* — Luftbeständige Krystalle. MITSCHERLICH.

B. *Salpetersaurer Strontian.* — Wird wie der salpetersaure Baryt dargestellt. — Schiefst aus der wässrigen Auflösung, wenn man sie in der Wärme immer mehr concentrirt, in wasserfreien, wenn man sie in verdünnterm Zustande der Kälte aussetzt, in gewässerten Krystallen an.

Das wasserfreie Salz krystallisirt in wasserhellen Oktaedern und Cubo-Oktaedern (*Fig.* 2 u. 4); es schmeckt kühlend, stechend, verknistert in der Hitze und schmilzt in der Glühhitze unter Zersetzung, Strontian lassend. Es verpufft auf glühenden Kohlen nur schwach, mit rother Flamme.

	Trocken.		STROMEYER.	COOPER.	RICHTER.
SrO	52	49	49,38	49,08	48,6
NO^5	54	51	50,62	50,92	51,4
SrO,NO^5	106	100	100,00	100,00	100,0

Xsystem des *gewässerten Salzes* 2 u. 1gliedrig; *Fig.* 107; jedoch ohne die Fläche t, und dafür mit der Fläche f; p : u = 103° 40′; p : f nach hinten = 131° 47′; u : u' = 66° 20′; u' : m (Fläche rechts von u') = 146° 50′; u : z = 140° 10′; p : z = 111° 5′; z' : z = 126°. Sehr verwitternd. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 289).

Der salpetersaure Strontian löst sich in 5 Th. kaltem, in ½ Th. kochendem Wasser, nicht in absolutem Weingeist.

	Gewässert.		COOPER.	KIRWAN.
SrO	52	34,44	35,4	36,21
NO^5	54	35,76	36,8	31,07
5HO	45	29,80	27,8	32,72
SrO,NO^5+5Aq	151	100,00	100,0	100,00

C. *Bromstrontium-Ammoniak.* — Das gepulverte wasserfreie Bromstrontium absorbirt etwas Ammoniakgas. Die Verbindung löst sich klar in Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 238).

	Berechnung.		RAMMELSBERG.
4SrBr	489,6	96,65	96,8
NH^3	17	3,35	3,2
$4SrBr,NH^3$	506,6	100,00	100,0

D. *Chlorstrontium-Ammoniak.* — Gepulvertes trocknes Chlorstrontium verschluckt das Ammoniakgas begierig, ein weifses lockeres, sehr voluminoses Pulver bildend, welches beim Erhitzen das Ammoniak wieder verliert. H. Rose (*Pogg.* 20, 155).

	Berechnung.		H. Rose.
SrCl	79,4	53,87	54,19
$4NH^3$	68	46,13	45,81
$SrCl, 4NH^3$	147,4	100,00	100,00

Strontium und Natrium.

74 Th. (1 At.) *kohlensaurer Strontian* schmelzen mit 53,2 Th. (1 At.) trocknem *kohlensauren Natron* bei starker Glühhitze zu einer nach dem Erkalten steinigen Masse von unebenem schwach krystallischen Bruche zusammen, die auch in der Weifsglühhitze keine Kohlensäure verliert. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 38, 247). — Vor dem Löthrohr auf Kohle gibt kohlensaurer Strontian (ein Ueberschuss desselben bleibt ungelöst) mit kohlensaurem Natron ein klares Glas, nach dem Erkalten milchweifs. Dasselbe kommt bei stärkerem Glühen ins Kochen, verliert Kohlensäure, und zieht sich in die Kohle. Berzelius.

Gegen *Borax* und *Phosphorsalz* verhält sich der Strontian wie der Baryt. Berzelius.

92 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Strontian* liefern mit 53,2 Th. (1 At.) trocknem *kohlensauren Natron* ein sehr schmelzbares Gemisch, sich in der Weifsglühhitze nicht verflüchtigend, nach dem Erstarren weifs, undurchsichtig, steinig, von unebenem, sehr wenig krystallischen Bruche. Berthier.

Strontium und Strontium.

1 At. *kohlensaurer Strontian* gibt mit 1 At. *Chlorstrontium* bei mäfsiger Glühhitze eine wasserhelle dünne Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer homogenen, porcellanartigen Masse von blättrigem Gefüge erstarrt. Döbereiner (*Pogg.* 15, 240).

1 At. *schwefelsaurer Strontian* kommt mit 1 At. *Chlorstrontium* leicht in Fluss; die erstarrte Masse ist gleichartig und durchscheinend, von krystallischem Bruche. Döbereiner.

Fernere Verbindung des Strontiums.

Mit Quecksilber.

SECHSTES CAPITEL.

CALCIUM.

Geschichte. Der Kalk ist seit den ältesten Zeiten bekannt. BLACK zeigte 1756 zuerst, worin der Unterschied zwischen dem gebrannten und ungebrannten Kalk liege. H. DAVY stellte 1808 zuerst das Calcium dar.

Vorkommen. Unter allen Alkalimetallen das verbreitetste; findet sich in allen 3 Reichen, vorzüglich als kohlensaurer, phosphorsaurer, schwefelsaurer, salzsaurer, salpetersaurer, arsensaurer und scheelsaurer Kalk, ferner als kieselsaurer Kalk, theils für sich, theils in Verbindung mit andern kieselsauren Salzen viele Steine constituirend, und als Fluorcalcium.

Darstellung. Wie die des Baryums, nach den Weisen 1 und 2. H. DAVY (*Gilb.* 32, 369); BERZELIUS u. PONTIN (*Gilb.* 36, 255); GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 50); HARE. Doch hält bei Weise 1 die Abscheidung des Quecksilbers schwieriger.

Eigenschaften. Silberweifs; bei der gewöhnlichen Temperatur fest.

Atomgewicht des Calciums 20,5 BERZELIUS, 20 DUMAS (*Compt. rend.* 14, 546); ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 26, 472).

Verbindungen des Calciums.

Calcium und Sauerstoff.

A. *Kalk.* CaO.

Calciumoxyd, Kalkerde, Chaux, Terre calcaire.

Bildung. Das Metall oxydirt sich schnell an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur ohne, bei Erhitzung mit Feuerentwicklung. In Wasser löst es sich unter Abscheidung von Wasserstoffgas zu Kalkwasser auf. H. DAVY.

Darstellung. Durch anhaltendes Glühen des kohlensauren Kalks; im Grofsen des gemeinen Kalksteins, in Kalköfen; im Kleinen des Kalkspaths, des weifsen Marmors, der Austerschalen oder des künstlich bereiteten kohlensauren Kalks in Tiegeln; den letzten Rest von Kohlensäure entfernt man durch Anfeuchten mit Wasser und nochmaliges Glühen. — Unreiner, thonhaltiger Kalkstein wird durch zu starke Hitze *todtgebrannt*, d. h. in eine halbgeschmolzene Verbindung von Kalk mit Kiesel- und Alaun-Erde verwandelt, welche sich mit Wasser nicht mehr erhitzt und damit nur unvollkommen zerfällt. Solchen Kalk beobachtete BERGMAN (*Opusc.* 1, 27). Reiner kohlensaurer Kalk, wie carrarischer Marmor, lässt sich auch durch das heftigste Essenfeuer oder durch wiederholtes Glühen im Porcellanofen nicht todtbrennen. GEHLEN (*N. Gehl.* 3, 308), NASSE (*Schw.* 46, 91). Austerschalen und Kreide brennen sich unter gewissen Umständen todt. BUCHOLZ (*N. Gehl.* 4, 128). vgl. VICAT (*Ann. Chim. Phys.* 23, 424; *Schw.* 46, 126).

Eigenschaften. Weifs, weich, lässt sich leicht pulvern. Spec. Gew. 2,3 KIRWAN, 3,08 bei 4° im luftleeren Raume, ROYER u. DUMAS, 3,1605 KARSTEN, 3,179 POL. BOULLAY, 3,2 RICHTER. Einer der strengflüssigsten Körper; schmilzt nur in der heftigsten, durch starke Volta'sche Säulen, H. DAVY, oder durch Sauerstoffgas auf Kohle, MORVEAU, oder durch das Knallgasgebläse, CLARKE, hervorgebrachten Hitze, nach Letzterem unter Verbreitung eines herrlichen rothen Lichts, meistens nur an den Kanten, zu einem weifsen undurchsichtigen Schmelz. Nicht verdampfbar. — Schmeckt alkalisch; verändert die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien; wirkt unter allen Alkalien am wenigsten ätzend.

				H. DAVY	
		Berechnung.	BERZELIUS.	früher	später
Ca	20	71,43	71,91	73,5	72,8
O	8	28,57	28,09	26,5	27,2
CaO	28	100,00	100,00	100,0	100,0

(CaO = 256,02 + 100 = 356,02. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch Elektricität; durch weifsglühendes Kalium; durch Phosphor, durch Schwefel, Schwefelkohlenstoff (I, 641, 3) und Chlor in der Glühhitze.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. *Kalkhydrat. — Gelöschter Kalk.* — Kalk, mit ungefähr ½ Th. Wasser zusammengebracht, nimmt dasselbe zuerst durch Haarröhrchen-Anziehung in die Poren auf, welche die beim Brennen verjagte Kohlensäure gelassen hat, wobei die Luft unter Zischen ausgetrieben wird, und vereinigt sich dann mit dem Wasser zu pulvrigem Hydrat unter einer Wärmeentwicklung, die bis zum Entzünden von Schwefel, Schiefspulver (*Ann. Chim. Phys.* 23, 217) und Holz steigen kann, und um so schneller und heftiger ist, je reiner der Kalk und je gröfser seine Menge. Selbst mit Eis erhitzt sich der Kalk bis zu 100°. Der aufsteigende Wasserdampf reifst viel Kalk mit sich fort. Befeuchtet man den Kalk mit wenig Wasser, so zeigt er während des Löschens im Dunkeln lebhaftes Leuchten. PELLETIER, KORTÜM (VOIGT *N. Mag.* 2, 69); HEINRICH (*Phosphorescenz* 573); GÖBEL (*Schw.* 58, 488). — Kalk, mit der 3fachen Wassermenge übergossen, zerfällt unter lebhaftem Aufkochen zu einem breiartigen Gemenge von Kalkhydrat und Kalkwasser. — Die Wärmeentwicklung beim Löschen lässt sich keineswegs blofs vom Uebergange des Wassers in den festen Zustand ableiten, da sich auch Eis mit Kalk erhitzt. — Die Angabe von GROTTHUSS, beim Löschen des Kalkes entwickle sich Ammoniak, widerlegte PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. Math.* 2, 315). — Der der Luft ausgesetzte Kalk verwandelt sich in eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk (II, 183, unten).

Man erhält das Kalkhydrat im krystallischen Zustande, wenn man entweder nach CHOMPRÉ u. RIFFAULT (*Gilb.* 28, 117) in den Kreis der Volta'schen Säule 2, durch Amianth ver-

bundene, Becher bringt, deren positiver salpetersauren Kalk und deren negativer Wasser enthält, wo sich die Kalkkrystalle an den negativen Drath des letzteren Bechers setzen; — oder leichter, wenn man nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 1, 334) ein Gefäfs mit Kalkwasser und eines mit Vitriolöl unter eine, unten zu verschliefsende, Glocke stellt, und das Vitriolöl erneuet, so oft es mit Wasser überladen ist.

Das durch Löschen des Kalkes erhaltene Kalkhydrat erscheint als ein zartes weifses Pulver; das krystallisirte stellt durchsichtige, regelmäfsig 6seitige Säulen dar, die gerade abgestumpft sind, und sich nach den Endflächen spaltbar zeigen, und 6seitige Tafeln, welche oft nach den Seitenflächen eines Rhomboeders spaltbar sind. GAY-LUSSAC. — Es verliert bei schwacher Glühhitze ohne Schmelzung sein Wasser. An der Luft zieht es Kohlensäure an, wobei die Krystalle undurchsichtig werden.

	Berechnung.		DALTON.	BERZELIUS.	GAY-LUSSAC. Krystalle.	LAVOISIER.
CaO	28	75,67	75	75,7 bis 75,5	76,25	77,7
HO	9	24,33	25	24,3 » 24,5	23,75	22,3
CaO,HO	37	100,00	100	100,0 100,0	100,00	100,0

β. *Kalkwasser.* — Man schüttelt gelöschten Kalk mit Wasser, und filtrirt bei abgehaltener Luft. — Da natürlicher kohlensaurer Kalk der verschiedensten Formationen Kali- und Natron-Salze hält, so geht in das Wasser, welches man zum erstenmal mit dem gelöschten Kalk schüttelt, ätzendes, schwefelsaures und salzsaures Kali und Natron über, wodurch das Wasser stärkern alkalischen Geschmack und stärkere Reaction auf Pflanzenfarben erhält, so wie die Eigenschaft, sich an der Luft langsamer mit einer Kalkhaut zu bedecken. Um daher reines Kalkwasser zu erhalten, hat man einigemal Kalkmilch mit Wasser zu schütteln, und nach dem Subsidiren zu decanthiren, und das ungelöst gebliebene Kalkhydrat mit frischem Wasser zu schütteln und zu filtriren. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 38, 48); A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 25, 230). — Nach DALTON (*System* 2, 331) löst sich der Kalk in 778 Th. Wasser von 15,6°, in 972 Th. Wasser von 54,4° und in 1270 Th. Wasser von 100° auf; nach PHILLIPS (*Ann. Phil.* 17, 107) in 656 Th. Wasser von 0°, in 752 von 15,6° und in 1280 von 100°; das bei 0° gesättigte Kalkwasser setzt daher bei 100° viel Kalkhydrat in kleinen Krystallen ab. PHILLIPS. — 2000 Th. in der Kälte gesättigtes Kalkwasser, mit 1000 Th. Wasser gemischt, setzen bei 100° 1 Th. Kalkhydrat ab; aber mit 2000 Th. Wasser gemischt, unter geringer Trübung blofs 0,075 Th. Lässt man das gekochte Kalkwasser erkalten, so nimmt der durch das Kochen erzeugte Niederschlag nicht merklich ab. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* 2, 23). — Das Kalkwasser ist farblos, schmeckt schwach alkalisch und herb, und bedeckt sich an der Luft mit einer Rinde von kohlensaurem Kalk.

Kalkmilch und *Kalkbrei* sind verschieden dicke Gemenge aus Kalkhydrat und Kalkwasser.

b. Mit den Säuren bildet der Kalk die *Kalksalze.* Die nicht in Wasser löslichen hiefsen sonst *Selenite.* Die Kalksalze sind

farblos, wenn die Säure farblos ist; haben ein geringeres spec. Gewicht, als die Baryt- und Strontian-Salze, und schmecken herb. Nur wenige Kalksalze, besonders der salzsaure Kalk, färben auf Platindrath die Löthrohrflamme roth, gleich dem salzsauren Strontian, doch minder lebhaft. Die Färbung hört auf nach der Entwässerung des Salzes; sie tritt nicht ein, wenn dem salzsauren Kalk salzsaurer Baryt beigemengt ist. Weingeist, über löslichen Kalksalzen abgebrannt, zeigt eine rothe Flamme, wie mit Strontiansalzen, doch mit gelblicher Beimischung. — Der Kalk *gibt* fast mit denselben Säuren schwer oder nicht in Wasser lösliche Salze, wie der Baryt und Strontian; dieselben lösen sich leicht in Salz- und Salpeter-Säure, nur der schwefelsaure Kalk sehr wenig. Die wässrige Lösung der Kalksalze gibt mit ätzendem Kali oder Natron (nicht Ammoniak) einen Niederschlag von Kalkhydrat. Sie gibt *mit einfach*kohlensaurem, 2fach-boraxsaurem, halb-phosphor-, arsenig- oder arsen-saurem, einfach-weinsaurem oder citronsaurem Natron weifse, leicht in Salzsäure lösliche Niederschläge. Zweifach-kohlensaures Kali fällt sie nicht bei gröfserer Verdünnung; aufser in der Hitze. — Schwefelsäure fällt die verdünntere Lösung nicht, oder gibt erst nach längerer Zeit Nadeln, besonders bei Zusatz von Weingeist; aber in der concentrirteren erzeugt sie einen viel dickeren Niederschlag, als in den Baryt- und Strontian-Salzen. Fällt man ein Kalksalz durch eine unzureichende Menge von Schwefelsäure, so trübt das Filtrat die Baryt- und Strontian-Salze, weil es schwefelsauren Kalk gelöst enthält. Wäscht man den gefällten schwefelsauren Kalk aus, und kocht ihn mit viel Wasser, so trübt das Filtrat ebenfalls die Baryt- und Strontian-Salze, so wie auch kleesaures Ammoniak oder Kali. — Wasser, mit schwefelsaurem Kali in der Kälte gesättigt, fällt selbst die concentrirte Lösung der Kalksalze nicht sogleich. — Scheelsaures Natron fällt den Kalk aus seinen Salzen vollständig, auch bei etwas vorwaltender Säure. ANTHON. Kleesäure und besonders ihre löslichen Salze fällen auch bei grofser Verdünnung aus Kalksalzen ein weifses, ziemlich leicht in Salz- und Salpeter-, fast gar nicht in Essig-Säure lösliches Pulver. Salpetersaurer Kalk, in so viel Wasser gelöst, dass 1 Th. Kalk auf 25000 Th. Wasser kommt, gibt mit einfach-kleesaurem Ammoniak und mit halb-phosphorsaurem Natron mäfsige, mit kohlensaurem Natron schwache, erst nach 5 Minuten eintretende Trübung; bei 50000 Th. Wasser ist die Trübung mit den ersteren 2 Salzen schwach, mit dem kohlensauren Natron sehr schwach und spät erscheinend; bei 100000 Th. Wasser erfolgt mit ersteren 2 Salzen nach 5 Minuten Opalisiren, mit kohlensaurem Natron nach längerer Zeit kaum merkliches; bei 200000, 400000 und 800000 Th. Wasser zeigt sich mit phosphorsaurem und kohlensaurem Natron nichts mehr, dagegen mit kleesaurem Ammoniak nach 5, 8 bis 15 Minuten schwaches, bei der zuletzt genannten Verdünnung kaum merkliches Opalisiren. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 525). — Kleesaures Ammoniak trübt in einigen Augenblicken eine Lösung des salzsauren Kalks, welche auf 1 Th. Kalk 400000 Th. Wasser hält. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 50). — Blofs die sehr concentrirten

Kalklösungen geben mit Einfach-Cyaneisenkalium einen weifsen flockigen und mit iodsaurem oder bernsteinsaurem Natron nach einiger Zeit einen krystallischen Niederschlag. — Bei keiner Concentration bewirken eine Fällung: Ueberchlorsäure, Kieselflusssäure, Hydrothion-Ammoniak, 1- und 2-fach-chromsaures Kali und Anderthalb-Cyaneisenkalium. — Auch der Kalk bildet einige Doppelsalze.

c. Mit einigen Erden zu Mineralien, Glasflüssen und Schmelzen.

d. Mit einigen schweren Metalloxyden, wie Bleioxyd.

e. Mit einigen organischen Stoffen.

B. *Calciumhyperoxyd.*

Nur als *Hydrat* dargestellt, welches in sehr zarten Schuppen niederfällt, wenn man Kalkwasser mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd, oder im Ueberschuss mit salpetersaurem oder salzsaurem Wasserstoffhyperoxyd vermischt. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, 313).

Calcium und Kohlenstoff.

A. *Kohlensaurer Kalk.* — a. *Halb.* — Einfach-kohlensaurer Kalk, einer mäfsigen Rothglühhitze ausgesetzt, verliert ungefähr blofs die Hälfte seiner Säure; völlig gebrannter Kalk nimmt zwischen gelinde glühenden Kohlen die Hälfte der verlornen Kohlensäure wieder auf. — Die Verbindung verliert bei stärkerm Glühen alle Kohlensäure (der Meinung der Kalkbrenner entgegen, nach welcher halbgebrannter Kalk nicht mehr ganz gebrannt werden kann. Braust und erhitzt sich stark mit Säuren. FUCHS. Gebrannter Kalk, in einer Porcellanröhre, durch welche kohlensaures Gas geleitet wird, weifsgeglüht, beladet sich mit Kohlensäure bei derselben Temperatur, bei welcher kohlensaurer Kalk, für sich geglüht, seine Säure verlieren würde. Er ist fester, zerfällt nicht mehr mit Wasser und braust stark mit Salzsäure. PETZHOLDT. Es ist nicht untersucht, ob halb- oder einfach-kohlensaurer Kalk entsteht.

Gewässert. — 1. Halbgebrannter Kalk löscht sich nicht mit Wasser, sondern erhärtet damit. — 2. *Zerfallener Kalk.* Ganz gebrannter Kalk, der Luft dargeboten, nimmt in den ersten Tagen bedeutend an Gewicht zu, nach 3 Monaten nichts mehr und ist dann in die unter 2) untersuchte Verbindung verwandelt. — Die Verbindung entwickelt beim Auflösen in Salzsäure viel Wärme. Sie lässt nach starkem Glühen einen gebrannten Kalk, der in Wasser nur langsam und ohne bedeutende Temperaturerhöhung zu Pulver zerfällt. Also eine Art todtgebrannten Kalkes. FUCHS (*Pogg.* 27, 601).

Trocken.			Gewässert.			FUCHS, 2)
2CaO	56	71,79	2CaO	56	64,37	63,8
CO^2	22	28,21	CO^2	22	25,29	24,0
			HO	9	10,34	12,2
2CaO, CO^2	78	100,00	CaO, HO + CaO, CO^2	87	100,00	100,0

b. *Einfach.* — Findet sich in der Natur in grofser Menge als *Kalkspath, Marmor, Kalkstein, Kalksinter, Tropfstein, Kreide;* ferner in Austerschalen, Eierschalen, Knochen u. s. w. — Trockner Kalk absorbirt selbst in 8 Tagen keine Kohlensäure, so lange nicht Wasser hinzutritt. Scheele. Kalkwasser und Kalkhydrat ziehen sie sehr rasch an. — Man erhält das Salz möglichst rein durch Auflösen der geglühten Austerschalen in Salzsäure, Fällen des phosphorsauren Kalks durch Ammoniak, Filtriren, Fällen durch kohlensaures Ammoniak und Auswaschen. Lasst sich auf dieselbe Weise krystallisch erhalten, wie der kohlensaure Baryt (II, 138). Zoega.

Der kohlensaure Kalk ist dimorph und krystallisirt als Kalkspath und Arragonit. — Krystallsystem des *Kalkspaths* 3 u. 3gliedrig. *Fig.* 141 (stumpfes Rhomboeder, die Grundform), 137, 138, 139, 140, 142, 143, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 154, und einige 100 andere Gestalten, worunter mehrere spitze und stumpfe Rhomboeder; $r^5 : r^5$ in Fig. 141 = 104° 28′ 40″; $r^1 : r^5$ oder r^5 = 75° 31′ 20″; p : r (Fig. 137 u. 139) = 135°; r : s = 127° 45′ 40″; r : σ = 135°; s : s oder $\sigma : \sigma$ = 120°; $\mu : \mu^1$ (Fig. 147 u. 148) = 144° 20′ 26″ u. s. f. Hauy. Leicht spaltbar nach den r-Flächen (Fig. 141). — Spec. Gew. des isländischen Doppelspaths 2,717 im Vacuum. Le Royer u. Dumas, 2,721 Mohs, 2,75 Neumann, des spitzigsten Rhomboeders des Kalkspaths 2,6987, des mittleren (Fig. 141) 2,700, des stumpfsten 2,7064 Karsten.

Der *Arragonit* zeigt Krystalle des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 54 (Grundform), 55 u. a. Gestalten. i : u = 107° 49′; u : u^1 = 64° 4′; u : t = 122° 2′. Hauy. — Spec. Gew. 2,931 Mohs, 2,995 Breithaupt. Er wird beim schwachen Erhitzen ohne Gewichtsverlust trübe, dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu Pulver, weil sich die Atome nach der Art zusammenlegen, nach welcher Kalkspath entsteht. Berzelius, Mitscherlich (*Pogg.* 21, 157).

Das künstliche Salz erscheint gewöhnlich als ein weifses Pulver, aus feinen Krystallen bestehend, welche je nach den Umständen ihrer Bildung die Form und das spec. Gew. des Kalkspaths oder die des Arragonits besitzen (I, 95 bis 96). — Der natürliche und der künstliche kohlensaure Kalk lässt sich, fest in einen Tiegel eingestampft, durch rasches Feuer unter einem, oft nur 1 Procent betragenden, Verlust von Kohlensäure zu einer feinkörnigen, aus Kalkspath-Krystallen bestehenden, dem Marmor ähnlichen Masse schmelzen. Hall, Bucholz (*N. Gehl.* 1, 271). Geschmacklos. Reagirt schwach alkalisch auf Pflanzenfarben. Marmor, Kreide, oder Arragonit feingepulvert bläuen geröthetes Lackmus und grünen Veilchensaft. Laugier (*J. Chim. med.* 6, 225); Pleischl (*Zeitschr. Phys. v. W.* 5, 54).

			Bertholet.	Kirwan.	Schaffgotsch.	Erdmann u. March.		Dumas.	Marcet.	Stromeyer
	Berechnung.		M u. K		K	D	K	D		D
CaO	28	56	53,65	55	55,88	55,84	56	56,06	56,1	56,23
CO^2	22	44	46,35	45	44,12	44,16	44	43,94	43,9	43,77
CaO, CO^2	50	100	100,00	100	100,00	100,00	100	100,00	100,0	100,00

	Berzelius, Ure.	Thénard. D	Thomson.	Bucholz. D	Richter.	Bergman
CaO	56,4	56,68	56,86	56,5	55,9	55
CO^2	43,6	43,32	43,14	43,0	44,1	34
Wasser				0,5		11
	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0	100

D bedeutet: isländischen Doppelspath, M: carrarischen Marmor, K: künstlichen kohlensauren Kalk. — Der Arragonit hält meistens $^1/_2$ bis 4 Proc. kohlensauren Strontian, Stromeyer (*Untersuch. d. Mineralkörper* 98), selten 2 bis 4 Proc. kohlensaures Bleioxyd, Böttger, Karsten (*Pogg.* 47, 497; 48, 352).

Wird zersetzt durch Glühhitze in Kalk und Kohlensäure; beim Hinzutreten von Wasserdämpfen oder andern Dampf- und Luft-Arten ist geringere Hitze erforderlich. Erhitzt man kohlensauren Kalk in einer Röhre, bis er anfängt, Kohlensäure zu entwickeln, vermindert dann die Hitze so weit, dass die Entwicklung eben aufhört, und leitet dann Wasserdampf hindurch, so fängt sie wieder an, hört aber auf, so oft man den Dampfstrom unterbricht. Der Wasserdampf treibt die Atmosphäre von kohlensaurem Gas hinweg, welche den kohlensauren Kalk umgibt und durch ihren Druck die Entwicklung der Kohlensäure hindert [oder nach der andern Ansicht (I, 20—22 und 121—122): die Adhäsion des Wasserdampfs zum kohlensauren Gas begünstigt dessen Entwicklung]. Ein Luftstrom wirkt wie der Wasserdampf. Befeuchten des Kalksteins befördert jedoch das Brennen desselben nicht, und schadet, weil das meiste Wasser verdampft, und Brennmaterial verbraucht, bevor die Kohlensäureentwicklung beginnt. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 63, 219; auch *Ann. Pharm.* 22, 52; auch *J. pr. Chem.* 11, 244). — Ein Gemeng von kohlensaurem Kalk und gleichviel Quarzpulver, im lose bedeckten Tiegel $^3/_4$ St. lang weifsgeglüht, liefert eine nach dem Befeuchten sehr alkalische Masse, aus welcher Salzsäure neben dem Kalk viel Kieselerde aufnimmt, die sich mit dem Kalk vereinigt hatte. Glüht man dagegen dasselbe Gemeng in einer ganz damit gefüllten, fest zugeschraubten starken schmiedeisernen Flasche $1^1/_2$ Stunden lang im Essenfeuer, so erhält man ein grauweifses Pulver, nach dem Befeuchten Curcuma kaum röthend, und sich in Salzsäure unter starker Kohlensäureentwicklung und unter Rücklassung fast allen Quarzes lösend. Petzholdt (*J. pr. Chem.* 17, 464). vgl. (I, 126, unten). — 2 Th. gepulverter kohlensaurer Kalk, mit 1 Th. Natrium in einer Glasröhre geschichtet, liefert beim Erhitzen unter lebhafter Feuerentwicklung eine schwarze Masse, welche bei der Behandlung mit Salzsäure Kohle zurücklässt. Gay-Lussac u. Thénard (*Recherch* 1, 364), Döbereiner (*N. Br. Arch.* 18, 155). — Concentrirte Kalilauge entzieht dem Kalk Kohlensäure. Liebig (*Pogg.* 24, 366). — Der kohlensaure Kalk löst sich in wässrigen Lösungen der Ammoniaksalze, weniger in Kalisalzen. — So eben gefällter (amorpher) kohlensaurer Kalk löst sich leicht in einer kalten concentrirten Salmiaklösung; vor 24 Stunden gefällter schwierig, gepulverter Kalkspath und Marmor noch schwieriger. Diese Lösungen trüben sich an der Luft, lassen jedoch nicht allen Kalk wieder fallen. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 7, 453). So eben gefällter kohlensaurer Kalk löst sich leicht in wässrigem kohlen-, schwefel-, salz-, salpeter- oder bernstein-sauren Ammoniak; die Lösung in ersterem Salze trübt sich sogleich wieder, die in den übrigen bleibt klar. Hat der gefällte kohlensaure Kalk durch längeres Stehen krystallische Natur angenommen, so gibt er mit den genannten Salzen selbst in der Wärme nur trübe Lösungen. Wittstein (*Repert.* 57, 18). — 1 At. kohlensaurer

Kalk, mit 1 At. Salmiak und mit Wasser unter Erneuerung desselben längere Zeit gekocht, löst sich fast gänzlich unter Entweichen von kohlensaurem Ammoniak, und die Lösung hält nur noch wenig Ammoniak. D. Smith. — Durch Kohlensäure getrübtes Kalkwasser klärt sich wieder bei Zusstz von schwefelsaurem oder salzsaurem Kali. G. Morveau. — In reinem Wasser ist der kohlensaure Kalk höchst wenig löslich, in kaltem reichlicher, als in heifsem; die Lösung reagirt schwach alkalisch. Mit gepulvertem Marmor oder Kreide gekochtes Wasser bläut geröthetes Lackmus. Laugier, Pleischl. — Fällt man Kalkwasser durch eine unzureichende Menge Kohlensäure, so setzt das Filtrat, bei abgehaltener Luft erhitzt, noch kohlensauren Kalk ab. A. Vogel (*Schw.* 33, 207).

Gewässerter einfach-kohlensaurer Kalk. — 1. Die durch Kochen erhaltene Lösung von ungefähr 1 Th. Kalk und 3 Th. Zucker in 6 Th. Wasser, in der Kälte der Luft einige Monate dargeboten, setzt, mit kaltem Wasser zu waschende Krystalle ab. Aehnlich verhalten sich die Lösungen des Kalks in wässrigem Milchzucker, Gummi oder Stärkmehl. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 48, 301; auch *Pogg.* 24, 575; auch *Ann. Pharm.* 2, 228). — 2. Die Zuckerkalklösung, dem Strom einer galvanischen Batterie von 12 Paaren dargeboten, setzt an die aus Platinblech bestehende positive Elektrode dieselben Krystalle ab. Becquerel. — 3. In einer kupfernen Pumpenröhre hatten sich diese Krystalle aus dem Brunnenwasser abgesetzt. Fürst von Salm-Horstmar.

Sehr spitze Rhomboeder von 1,783 spec. Gew., geschmacklos, Pelouze; rhombische Säulen mit 2 Flächen zugeschärft, wie Arragonit, *Fig.* 54; u : u ungefähr = 83 bis 84°, Becquerel; unregelmäfsig 6seitige Säulen von 1,75 spec. Gew. Salm-Horstmar.

Das lufttrockne Salz wird beim Zerreiben zu einem Brei, welcher bei fortgesetztem Reiben wieder trocken wird; es wird an der Luft über 19° undurchsichtig und zerfällt zu einem weifsen Pulver; unter Wasser hält es sich unter + 17,5°; aber schon bei 19° zerfällt es in demselben. Salm-Horstmar. Es verliert bei 28 bis 30° sein Wasser und wird teigig, hält sich aber an der Luft unter 20° unverändert. Unter Wasser oder Aether von 30° zerfällt es zu einem zarten, kreideähnlichen Pulver. Kochender wasserhaltiger Weingeist entzieht ihm das Wasser völlig; aber kochender absoluter Weingeist entzieht ihm blofs 2 At. Wasser; die Krystalle behalten hierbei ihre Gestalt, werden matt, halten, bei 5° getrocknet, noch 34,8 Proc. (3 At.) Wasser, und verwittern schnell an der Luft. Pelouze.

	Berechnung.		Pelouze.	Salm-Horstmar.
CaO	28	29,47	52,92	29,54
CO^2	22	23,16		18,40
5HO	45	47,37	47,08	47,38
Unreinigkeiten				3,30
$CaO, CO^2 + 5Aq$	95	100,00	100,00	98,62

c. *Saurer.* — Kohlensaurer Kalk löst sich in wässriger Kohlensäure auf. Gesättigtes Kalkwasser wird durch Kohlensäure-Gas getrübt; durch mehr fast ganz wieder klar; zum vollständigen Aufklären ist jedoch noch Zusatz von etwas mehr Wasser erforderlich. Zweifach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt die Kalksalze um so unvollständiger, je mehr Wasser zugegen ist. VAL. ROSE (*N. Gehl.* 3, 548). Die Verbindung röthet Lackmus, bläut dagegen Fernambuk und Malve, und bräunt Curcuma und Rhabarber, selbst bei grofsem Ueberschuss von Kohlensäure, MORVEAU; DALTON, PFAFF (*Schw.* 34, 122); sie bläut geröthetes Lackmus, PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. v. W.* 5, 57). Frei von überschüssiger Kohlensäure bläut sie Lackmus und Malve, röthet aber nicht Curcuma; bei Ueberschuss von Kohlensäure bläut sie Malve, röthet aber Lackmus. GM. Sie entwickelt, der Luft dargeboten, oder zum Sieden erhitzt, Kohlensäure, und lässt einfach-kohlensauren Kalk fallen. *Kesselstein, Tropfstein, Sinter.*

Calcium und Boron.

Boraxsaurer Kalk. — Borax gibt mit Kalkwasser einen weifsen, geschmacklosen, schwer in Wasser löslichen Niederschlag. BERGMAN (*Opusc.* 3, 363). — Borax fällt die nicht zu verdünnte Lösung der Kalksalze. Fügt man in der Wärme zu salzsaurem Kalk Boraxlösung, so löst sich der Niederschlag anfangs immer wieder auf; bei viel Boraxlösung wird er bleibend, und klebt zu einer weichen Masse zusammen. BERZELIUS. — Der Niederschlag schmilzt im Feuer zu einem Glase. Er löst sich schwierig in reinem Wasser, leicht in solchem, welches Salmiak oder Chlorcalcium hält. — Auch 6fach-boraxsaures Kali fällt die Kalksalze. LAURENT.

Wahrscheinlich ist 1-, 2- und 6-fach-boraxsaurer Kalk zu unterscheiden. Der Niederschlag des salpetersauren Kalks durch Borax ist 2fach-boraxsaurer Kalk, und hat nach TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 50) folgende Zusammensetzung:

	Geglüht.		TÜNNERMANN.	Lufttrocken.			TÜNNERMANN.
CaO	28	28,69	30,17	CaO	28	26,27	26,4
2 BO^3	69,6	71,31	69,83	2 BO^3	69,6	65,29	61,1
				HO	9	8,44	12,5
CaO, 2 BO^3	97,6	100,00	100,00		106,6	100,00	100,0

Auch der *Rhodizit* scheint boraxsaurer Kalk zu sein. vgl. G. ROSE (*Pogg.* 33, 258; 39, 321).

Calcium und Phosphor.

A. *Phosphor-Calcium.* — Sonst *Phosphorkalk.* — Wird, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhalten beim Zusammenbringen von Phosphor mit gelinde glühendem Kalk. — Nach DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, 363) nehmen 28 Th. (1 At.) glühen-

der Kalk höchstens 16 Th. (½ At.) Phosphor auf; da jedoch nach H. Rose eine Beimengung von unverbundenem Kalk kaum zu vermeiden ist, weil die Verbindung bei zu starker Hitze wieder ihren Phosphor verliert, so darf man vielleicht annehmen, dass 8 At. Kalk bei völliger Sättigung mit Phosphor von diesem 6 At. aufnehmen würden. Hieraus würde sich folgende Formel ergeben: $8 CaO + 6 P = 3 CaO, cPO^5 + 5 CaP$. — Man bringt in das zugeschmolzene Ende einer Glasröhre 1 Th. trocknen Phosphor, und in ihre Mitte 5 Th. gut gebrannten Kalk in kleinen Stücken, erhitzt den mittleren Theil zum schwachen Glühen, dann den Phosphor zum Kochen. Der Phosphordampf wird vom Kalk unter lebhafter Feuerentwicklung aufgenommen. Pearson. — v. Mons trägt in einen zum Glühen erhitzten Glaskolben, welcher gepulverten Kalk hält, Phosphor. — Das phosphorreichere Gemeng ist schwarz, aber nicht metallglänzend, das ärmere rothbraun. Das schwarze geht, bei abgehaltener Luft gelinde geglüht, durch Phosphorverlust in das braune über, wenn Wasserstoffgas darüber geleitet wird, schon bei geringerer Hitze. Beide Arten verlieren bei stärkerem Glühen allen Phosphor und lassen reinen Kalk. H. Rose (*Pogg.* 12, 543). Also reciproke Affinität durch die in der höheren Temperatur gesteigerte Affinität der Wärme zum Phosphor. — Das Gemeng, an der Luft erhitzt, verbrennt zu phosphorsaurem Kalk. Es bewirkt in der Kälte Verpuffung des unterchlorigsauren Gases und wird durch wässrige unterchlorige Säure unter Chlorentwicklung in phosphorsauren Kalk verwandelt. Balard. — In einem Strom Chlorgas liefert es Fünffach-Chlorphosphor, Chlorcalcium, phosphorsauren Kalk und freien Kalk (der im Gemenge bereits vorhanden war). Dumas, H. Rose. — In einem Kolben mit überschüssigem Schwefel erhitzt, bis zum Verdampfen des unverbundenen, lässt es Schwefelcalcium, phosphorsauren Kalk und schwefelsauren Kalk (letzterer ist aus dem beigemengten freien Kalk, neben Schwefelcalcium, erzeugt). H. Rose. — Mit Wasser zerfällt das Gemenge unter starkem Aufbrausen in leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsauren Kalk und phosphorsauren Kalk. Das im Gemenge neben phosphorsaurem Kalk anzunehmende Einfach-Phosphorcalcium zerfällt wohl auf folgende Weise: $2 CaP + 3 HO = 2 CaO, PO + PH^3$. — Auf ähnliche Weise zerfällt das Gemenge langsam an der Luft unter Aushauchen von Phosphorwasserstoffgas. — Mit concentrirter Salzsäure entwickelt das Gemeng unter Abscheidung von Phosphor schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, bald rein, bald mit 1 bis 5 Proc. Wasserstoffgas gemengt; mit verdünnterer Säure gibt es reines Phosphorwasserstoffgas, jedoch langsamer und mit geringerer Wärmeentwicklung. Dumas. Etwa so: $3 CaP + 3 HCl = 3 CaCl + PH^3 + 2 P$.

Gepulverter Kalk, bei ungefähr 150° mit Phosphor in einem Kolben zusammengeschüttelt, liefert ein gelbes, an der Luft sich entzündendes, als Feuerzeug dienendes Pulver. Wohl blofs Gemeng von Kalk und Phosphor.

B. *Unterphosphorigsaurer Kalk.* — 1. Man trägt in kochende Kalkmilch unter Ersetzen des Wassers nach und nach Phosphor, und unterhält das Kochen, bis der Phosphor verschwunden ist, und der starke Geruch nach Phosphorwasserstoffgas abgenommen hat, befreit das Filtrat mittelst durchgeleiteter Kohlensäure vom überschüssigen Kalk, zersetzt durch mäfsiges Erwärmen den gebildeten sauren kohlensauren Kalk, und verdunstet entweder im Vacuum über Vitriolöl, oder an der Luft in der Wärme. Auf letztere Weise werden schönere Krystalle erhalten; bei deren Auflösung in Wasser sich jedoch ein, zum Theil aus phosphorsaurem Kalk bestehendes, weifses Pulver ausscheidet. H. Rose (*Pogg.* 9, 364; 12, 79). — Die Kalkmilch mit dem Phosphor steigt leicht über; doch muss man sie in anhaltendem Kochen erhalten, weil beim Erkalten Luft ins Gefäfs tritt und mit dem Phosphorwasserstoffgas explodirt. Die Krystalle werden durch Abdampfen erhalten. Wurtz (*Ann. Pharm.* 43, 322). — 2. Man zersetzt Phosphorcalcium durch kochendes Wasser, digerirt, behandelt das Filtrat mit Kohlensäure u. s. w. wie bei 1) und erhält die Krystalle durch allmäliges Verdunsten. Bachmann (*Zeitschr. Phys. Math.* 3, 24).

Farblose rectanguläre Säulen mit schief auf die 2 breiten Seitenflächen gesetzten Endflächen; leicht spaltbar parallel mit den breiten Seitenflächen, welche starken Perlglanz besitzen, während die übrigen Flächen, welche minder glatt sind, Glasglanz zeigen; viel biegsamer als Gyps. H. Rose. — 2 u. 1gliedriges Xsystem; schiefe unregelmäfsig 6seitige Säulen (*Fig.* 103, ohne m-Fläche); luftbeständig. Wurtz. Von widrig bitterm Geschmack. Bachmann.

Krystallisirt.			Wurtz.	Bachmann.	H. Rose.
CaO	28	32,79	33,06	31,7	
PO	39,4	46,13	45,94		
2HO	18	21,08	21,00	20,1	18,76 bis 22,18
CaO,2HO,PO	85,4	100,00	100,00		

Die von Bachmann analysirten Krystalle waren etwas über 100° getrocknet; er fand darin zugleich 34,8 Proc. Phosphor und 13,4 Sauerstoff. Die im Vacuum erhaltenen Krystalle gaben H. Rose 22,18, die durch Abdampfen erhaltenen etwas über 18 Proc. Wasser; er hält einen Theil desselben für Verknisterungswasser, und nimmt in den Krystallen blofs 1½ At. als wesentliches Wasser an.

Die Krystalle verlieren noch bei 300° kein Wasser. Wurtz. In einer Retorte zum Glühen erhitzt, verknistern sie, entwickeln Wasser, dann sehr entzündliches Phosphorwasserstoffgas, was nur gegen das Ende, sofern es unter Sublimation von etwas Phosphor theilweise zersetzt wird, schwer entzündlich wird, und lassen 79,97 Proc. röthlichen Rückstand, der neben wenig Phosphoroxyd 2 At. Kalk auf wenig mehr als 1 At. Phosphorsäure hält. H. Rose. $2(CaO,PO,2HO) = 2CaO,PO^5 + PH^3 + HO$. Dass etwas über die Hälfte des Phosphors als Phosphorsäure beim Kalk zurückbleibt, ist nach H.

Rose davon abzuleiten, dass die Luft der Retorte etwas Phosphorsäure bildet. Aufserdem scheint auch über 1 At. Wasser zersetzt zu werden; denn nach Wurtz geht nur wenig Wasser über, und dem entwickelten Phosphorwasserstoffgas ist ungefähr ein gleiches Maafs Wasserstoffgas beigemengt, welches zuletzt fast rein auftritt. — Die Krystalle, durch Salpetersäure oxydirt, lassen 114,68 Proc. geglühten einfach-phosphorsauren Kalk. H. Rose. Das Salz entzündet sich, mit nicht zu viel rauchender Salpetersäure übergossen; verpufft beim Mengen mit chlorsaurem Kali und Quarzpulver und reducirt augenblicklich das salpetersaure Silberoxyd. Bachmann. — Es löst sich in 6 Th. kaltem Wasser, nicht viel reichlicher in heifsem, Wurtz, H. Rose; es löst sich nicht in starkem, sehr wenig in schwachem Weingeist. H. Rose.

C. *Halb-phosphorigsaurer Kalk.* — Fällt beim Vermischen von wässrigem phosphorigsauren Ammoniak mit salzsaurem Kalk erst nach einiger Zeit als eine weifse Krystallrinde nieder. H. Rose. Krystallisirt beim langsamen Abdampfen der wässrigen Lösung. Dulong. — Entwickelt beim Glühen, neben einer Spur Wasser, reines Wasserstoffgas und lässt bräunlich gefarbten halb-phosphorsauren Kalk. H. Rose (*Pogg.* 9, 26). — Seine wässrige Lösung zerfällt beim Kochen in ein niederfallendes perlglänzendes basisches [drittel?] und in ein gelöst bleibendes, schwierig krystallisirendes saures [einfach?] Salz. Dulong.

Berechnung nach H. Rose.

2CaO	56	43,28
PO^3	55,4	42,81
2HO	18	13,91
$2CaO,PO^3,2HO$	129,4	100,00

D. *Gewöhnlich phosphorsaurer Kalk.* — a. *Drittel.* — *Knochenerde, thierische Erde.* — Findet sich mit Chlorcalcium oder Fluorcalcium verbunden im Apatit, neben kohlensaurem Kalk u. s. w. in der Asche der Knochen und vieler anderen thierischen und vegetabilischen Theile. — 1. Man fällt mit Ammoniak vermischten salzsauren Kalk durch halb-phosphorsaures Ammoniak. Fuchs. — 2. Man fällt salzsauren Kalk durch überschüssiges halb-phosphorsaures Ammoniak oder Natron. Hierbei wird die überstehende Flüssigkeit sauer durch Bildung von einfach-phosphorsaurem Ammoniak oder Natron. $3(CaO,HCl) + 2(2NH^3,PO^5) = 3CaO,PO^5 + 3(NH^3,HCl) + NH^3,PO^5$. Mitscherlich. — 3. Man löst Beinasche in Salz- oder Salpeter-Säure, entfernt durch Kochen die Kohlensäure und fällt durch Ammoniak. — Der in sehr voluminosen gallertartigen Flocken erscheinende Niederschlag backt, nach dem Auswaschen getrocknet, zu einer weifsen amorphen Masse von muschligem Bruche zusammen. Schmilzt nach Saussure erst bei 378° Wedgw. zu einer porcellanartigen Masse.

	Berechnung.		Berzelius.	Fuchs.	Thilenius.
3 CaO	84	54,05	51,68	54,35	57,44
cPO^5	71,4	45,95	48,32	45,65	42,56
$3CaO, cPO^5$	155,4	100,00	100,00	100,00	100,00

Berzelius betrachtet dieses Sals als $8CaO, 3PO^5$; nur durch Digestion desselben mit Natronlauge (nicht mit Ammoniak) oder beim Fällen von salzsaurem Kalk mit drittel-phosphorsaurem Natron wird nach ihm drittel-phosphorsaurer Kalk erhalten. Indem Fuchs (*Schw.* 24, 124) 100 Th. isländischen Doppelspath in Salzsäure löste, und durch phosphorsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak fällte, erhielt er 103,04 Th. geglühten phosphorsauren Kalk; dieser enthält also, im Kalkspath 56 Proc. Kalk angenommen: 54,35 (56,4 angenommen 54,74) Proc. Kalk. vgl. auch Mitscherlich (*Lehrb.* 2, 135).

Das Salz liefert beim gelinden Erhitzen mit Kalium ein Phosphormetall, welches beim Befeuchten mit säurehaltigem Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Vauquelin u. Thénard (*J. Chim. med.* 1, 17). — Es wird durch Weifsglühen mit Kieselerde und Kohle in kieselsauren Kalk, Phosphor und Kohlenoxyd zersetzt. 10 Th. phosphorsaurer Kalk mit 5 Th. Quarz und 5 Th. Thon im Kohlentiegel weifsgeglüht, entwickeln 3 Th. Phosphor, also ungefähr $^2/_3$ desselben, um so mehr, je mehr Kieselerde angewandt wird. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 33, 179). Hierauf gründet sich die Bereitung des Phosphors nach Wöhler (I, 557), so wie sich hieraus wohl die Angabe von Saussure (*N. Gehl.* 5, 722) erklärt, dass phosphorsaurer Kalk beim Weifsglühen mit Kohle Phosphor entwickle, wobei die Kieselerde der Kohle und der Retorte ohne Zweifel mitwirkte.

Das Salz wird durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufquellen in schwefelsauren Kalk zersetzt und, je nach der Menge der Schwefelsäure, in eine lösliche Verbindung der Phosphorsäure mit weniger Kalk, oder in freie Phosphorsäure. — 155,4 Th. (1 At.) drittel-phosphorsaurer Kalk liefern mit 98 Th. (2 At.) Vitriolöl schwefelsauren und einfach-phosphorsauren Kalk ($3CaO, PO^5 + 2SO^3 = 2(CaO, SO^3) + CaO, PO^5$); mit 147 Th. (3 At.) Vitriolöl liefern sie schwefelsauren Kalk und freie Phosphorsäure ($3CaO, PO^5 + 3SO^3 = 3(CaO, SO^3) + PO^5$). In der abgeschiedenen wässrigen Phosphorsäure bleibt jedoch um so mehr Gyps gelöst, je mehr Wasser vorhanden ist; durch starken Zusatz von Weingeist wird er gefällt. vgl. (I, 579—580). Dass bei einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure sämmtlicher Kalk der Phosphorsäure entzogen werden kann, zeigten Döbereiner und Berzelius. — Salz- und Salpeter-Säure lösen den drittel-phosphorsauren Kalk leicht auf, indem sie ihn durch Entziehung von 2 At. Kalk in einfach-sauren verwandeln. Aus dieser Lösung fällt essigsaures Bleioxyd die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd (bei Gegenwart von Salzsäure neben Chlorblei). Eisessig fällt aus der Lösung des Salzes in Salpetersäure einfach-phosphorsauren Kalk, während salpetersaurer gelöst bleibt. Persoz (*Chim. molecul.* 340).

Auflösende Kraft der Salz- und Salpeter-Säure bei 17°, bei verschiedener Verdünnung, nach G. Bischof (*Schw.* 67, 39). — a. 1 Th. Salzsäure von 1,153 spec. Gew. ist mit den angegebenen Theilen Wasser gemischt; eben so 1 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. — b. 1 Th. Kalksalz, wenn es im Ueberschuss angewandt wird, löst sich in den angegebenen Theilen des Gemisches. — c. Also lösen 100 Th. Salzsäure von 1,153 spec. Gew. und 100 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. je nach ihrer Verdünnung die folgenden Mengen des Kalksalzes:

Salzsäure.			Salpetersäure.		
a	b	c	a	b	c
Th. Wasser.	Th. Gemisch.	Th. Kalksalz.	Th. Wasser.	Th. Gemisch.	Th. Kalksalz.
0	3,95	25,32	0	2,72	36,78
1	4,44	45,01	0,827	4,23	43,23
4	8,12	62,31	3,309	10,25	42,05
7	12,35	64,75	5,791	15,45	43,95
10	15,97	68,90	8,273	20,34	45,59
13	19,47	71,91	10	20,82	52,83
16	24,44	69,55	10,756	30,64	56,94
19	28,68	69,72	13	26,48	52,86
			13,236	32,14	44,30
			15,718	36,06	46,37
			40	127,81	37,08

[72,8 (2 At.) trockne Salzsäure sollten 155,4 (1 At.) Kalksalz zersetzen und lösen ($3CaO,PO^5 + 2HCl = CaO,PO^5 + 2(CaO,HCl)$; 100 Th. wässrige Salzsäure von 1,153 spec. Gew. halten 30,9 Th. trockne Salzsäure; 72,8 : 155,4 = 30,9 : 66; hiernach sollten 100 wässrige Säure von 1,153 spec. Gew. bei jedem Grade der Verdünnung 66 Th. Kalksalz lösen. Hiermit stimmt die Spalte c im Ganzen überein; warum aber bei einer mittleren Verdünnung der Säure mehr, und bei einer zu geringen weniger, als 66 Theile gelöst wurden, dieses bleibt noch zu erklären. — Eben so verhält es sich mit der Salpetersäure: 108 Th. (2 At.) trockne Säure sollten 155,4 Kalksalz zersetzen; 100 Th. Säure von 1,23 spec. Gew. halten 31 Th. trockne; 108 : 155,4 = 31 : 44,5.]

Der phosphorsaure Kalk löst sich ein wenig in wässrigen Lösungen der Ammoniaksalze. Frischgefälltes Salz löst sich ein wenig in kaltem Salmiak-haltenden Wasser, Wöhler (*Pogg.* 4, 166); so wie in Wasser, welches salpeter- oder bernstein-saures Ammoniak hält, Wittstein. Aber auch das trockne Salz löst sich bei längerem Kochen mit der Lösung des salz-, salpeter- oder bernstein-Ammoniaks, Hünefeld (*Arch. f. d. med. Erfahr.* 1826, 520), Wittstein; hierbei entwickelt sich ohne Zweifel Ammoniak: $3CaO,PO^5 + 2(NH^3,HCl) = CaO,PO^5 + 2(CaO,HCl) + 2NH^3$. Delkeskamp (*Crell Ann.* 1798, 2, 226) fand, dass phosphorsaurer Kalk bei mehrstündigem Kochen mit schwefelsaurem Ammoniak in schwefelsauren Kalk verwandelt werde, während Phosphorsäure in die Flüssigkeit übergehe, wie dieses Morveau (*J. polytechn. Cah.* 3, 434) bestätigte. [Dieses ist jedoch keine Zersetzung durch doppelte Affinität, sondern unter Entweichen von Ammoniak entsteht schwefelsaurer und sich lösender einfach-phosphorsaurer Kalk.] — Auch in Kochsalz-haltendem Wasser löst sich der phosphorsaure Kalk ein wenig. Thomson (*Ann. Phil.* 17, 12). — Im frischgefällten Zustande ist es auch sehr wenig in reinem Wasser löslich, so dass dieses salpetersaures Bleioxyd trübt. R. Phillips (*Ann. Phil.* 22, 188). — Reichlicher löst es sich in Wasser, welches Stärkmehl oder Thierleim hält. Vauquelin (*J. Phys.* 85, 126).

b. *Halb.* — Fällt, jedoch ein wenig mit a verunreinigt, beim Eintröpfeln von gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron in überschüssigen salzsauren Kalk in sehr kleinen undurchsichtigen Nadeln nieder. Berzelius. — Bei Ueberschuss des halb-phosphorsauren Natrons tritt der Niederschlag Phosphorsäure an dasselbe ab, einfach-phosphorsaures Natron bildend, und geht in Salz a über. Berthollet (*Statique Chim.* 1, 117), Berzelius. Selbst aus einer concentrirten Lösung des salzsauren Kalks treibt das frisch-

gefällte Salz beim Erwärmen Salzsäure aus, unter Aufnahme des Kalks. Berzelius. — Das Salz löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in wässrigen Säuren, selbst in wässriger Kohlensäure. In dieser Form findet es sich in einigen Mineralwassern. Berzelius.

	Geglüht.		Berzelius.		Krystallisirt.		Berzelius.
2CaO	56	43,96	45,81	2CaO	56	34,27	35,42
PO^5	71,4	56,04	54,19	PO^5	71,4	43,70	41,90
				4HO	36	22,03	22,68
2CaO,PO^5	127,4	100,00	100,00		163,4	100,00	100,00

c. *Dreiviertel.* — 4CaO,$3PO^5$. — Man sättigt wässrige Phosphorsäure mit Salz a, mischt die Lösung mit Weingeist, wäscht den erzeugten weifsen Niederschlag mit Weingeist und trocknet ihn. — Weifses Pulver, von saurem Geschmack, Lackmus röthend. Zerfällt mit Wasser in niederfallendes Salz b und sich lösendes saures [einfach-saures?] Salz. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 2, 167). — Uebergiefst man frischgefälltes Salz a mit so eben geglühtem, dann in Wasser gelöstem Phosphorsäurehydrat, so verwandelt es sich allmälig in eine zähe, fadenziehende, an den Zähnen klebende, saure, nach dem Trocknen gelbe, durchscheinende, leicht zerreibliche Masse von derselben Zusammensetzung, wie c, und durch Wasser auf gleiche Weise zersetzbar, jedoch neben gewöhnlicher Phosphorsäure auch Metaphosphorsäure haltend. Berzelius (*Lehrb.* 4, 277). Graham hält diese Verbindung für metaphosphorsauren Kalk.

Löst man 1 Th. geschmolzenes Metaphosphorsäurehydrat in 3 Th. Wasser, sättigt diese Flüssigkeit heifs mit Salz a, und dampft ab, so erhält man blättrige saure Krystalle, leicht in gleichviel kaltem Wasser löslich, durch Weingeist und durch Ammoniak, welches 50 Proc. Salz a fällt, zersetzbar, beim Erhitzen schmelzend, unter Aufblähen 22 Proc. Wasser verlierend und sich in eine harte, geschmacklose, in Wasser und kalter Salpetersäure unlösliche Masse [metaphosphorsauren Kalk] verwandelnd. Hiernach halten die Krystalle 27 Proc. Kalk, 51 Säure, 22 Wasser [ungefähr 4CaO,$3PO^5$ + 9Aq]. Funcke (*N. Tr.* 8, 2, 17).

d. *Einfach.* — Man dampft die Lösung des Salzes a oder b in Phosphor-, Salz- oder Salpeter-Säure zum Krystallisiren ab. — Kleine Krystallschuppen, von saurem Geschmack, an der Luft feucht und zähe werdend. Schmilzt beim Glühen unter Wasserverlust zu einem durchscheinenden, in Wasser unlöslichen Glase [von metaphosphorsaurem Kalk], welches bei der Destillation mit Kohle einen Theil des Phosphors [wohl ⅔] übergehen lässt. Hierauf beruht die gewöhnliche Darstellung des Phosphors (I, 556, unten). Berzelius (*Lehrb.* 4, 276).

e. *Uebersaurer.* — Digerirt man 155,4 Th. Salz a, oder Beinasche mit Wasser und mit mehr als 98, aber weniger als 147 Th. Vitriolöl, so enthält die vom erzeugten Gyps abfiltrirte Flüssigkeit freie Phosphorsäure und einfach-phosphorsauren Kalk nach veränderlichen Verhältnissen. Abgedampft und bis zum gelinden Glühen erhitzt, lässt sie ein wasserhelles hartes, leicht schmelzbares, sehr saures Glas, das *Phosphorglas.* Wohl als Gemisch von einfach-metaphosphorsaurem Kalk und Metaphosphorsäurehydrat zu

betrachten, welches letztere bei stärkerm Glühen zum Theil verdunstet.

E. *Metaphosphorsaurer Kalk.* — Der wasserfreie wird durch Glühen des gewöhnlichen einfach-phosphorsauren Kalks als ein trübes unlösliches Glas erhalten. — Aus wässrigem salzsauren Kalk fällt metaphosphorsaures Natron gewässerten metaphosphorsauren Kalk als eine durchsichtige halbflüssige, pechartige Masse. GRAHAM (*Pogg.* 32, 70). — Eine Auflösung von Kalk in überschüssiger wässriger Metaphosphorsäure trübt sich nicht sogleich beim Uebersättigen mit Ammoniak; erst in einigen Tagen, im Verhältniss als die Metaphosphorsäure zu gewöhnlicher wird, setzt das Gemisch einen gallertartigen Niederschlag ab. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 11, 262).

Calcium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelcalcium.* — **1.** Man leitet über, in einer Porcellanröhre glühenden, Kalk Hydrothiongas, wodurch Wasser und Schwefelcalcium gebildet wird. BERZELIUS (*Schw.* 34, 12). — **2.** Man glüht trocknen schwefelsauren Kalk heftig in einem Kohlentiegel, oder mit ⅓ Kohle gemengt. 100 Th. geglühter Gyps liefern, im Kohlentiegel weifsgeglüht, 51,52 Th. Schwefelcalcium. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 233; 24, 275). — **3.** Man glüht reinen oder kohlensauren Kalk mit ½ Schwefel im verschlossenen Tiegel. Der so erhaltene *Schwefelkalk; Kalkschwefelleber, Hepar sulphuris calcareum,* ist ein Gemenge von 3 At. Einfach-Schwefelcalcium und 1 At. schwefelsaurem Kalk. $4CaO + 4S = 3CaS + CaO,SO^3$. vgl. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 36); OSANN (*Kastn. Arch.* 5, 96). — Hierher gehört auch CANTON's *Phosphor* (I, 185).

Das Schwefelcalcium ist weifs ins Röthliche oder Gelbliche, undurchsichtig, zerreiblich, in der Weifsglühhitze nicht schmelzbar, geruchlos, und von hepatischem Geschmack. — Lässt sich durch Rösten fast nicht verändern. BERTHIER. Zerfällt, mit oft erneuten, grofsen Mengen von Wasser gekocht, langsam in eine Lösung von Hydrothion-Schwefelcalcium (Zweifach-Hydrothion-Kalk) und in zurückbleibendes Kalkhydrat, dem noch etwas Schwefelcalcium beigemischt bleibt. H. ROSE (*Pogg.* 55, 433).

Berechnung.

Ca	20	55,55 ..
S	16	44,44 ..
CaS	36	100,00

Gewässertes Einfach-Schwefelcalcium oder *Einfach-Hydrothion Kalk* scheint nach H. ROSE nicht zu existiren.

B. *Wässriges Hydrothion-Schwefelcalcium* oder *Zweifach-Hydrothion-Kalk.* — **1.** Man leitet durch Wasser, in welchem Kalkhydrat oder Schwefelcalcium vertheilt ist, so

lange Hydrothiongas, als es absorbirt wird. Blofs bei einer gröfsern Wassermenge löst sich alles Kalkhydrat oder Schwefelcalcium zu dieser Verbindung auf; bei zu wenig Wasser bleibt Schwefelcalcium ungelöst. Leitet man daher Hydrothiongas noch so lange durch Kalkhydrat, so erhält man blofs Schwefelcalcium nebst wenig Zweifach-Hydrothion-Kalk, welcher sich in dem Wasser löst, welches aus dem Kalkhydrat frei wird. Daher gibt auch salzsaurer Kalk, mit Zweifach-Hydrothion-Kali in concentrirten Lösungen gemischt, unter reichlicher Hydrothionentwicklung einen schleimigen Niederschlag, während die verdünnten Lösungen keine Fällung zeigen, weil hier eine Lösung von Zweifach-Hydrothion-Kalk entsteht. BERZELIUS. Feuchtes Kalkhydrat für sich absorbirt daher lange nicht so gut das Hydrothiongas, als mit schwefelsaurem Natron gemengtes, weil dann schwefelsaurer Kalk und Zweifach-Hydrothion-Natron entsteht, welches auch bei wenig Wasser bestehen kann. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 519). — 2. Man kocht das Schwefelcalcium wiederholt mit Wasser aus und filtrirt. — Die farblose Lösung schmeckt scharf, bitter und hepatisch, reagirt alkalisch und wirkt gelinde ätzend.

Die Lösung, im Vacuum oder in Wasserstoffgas verdunstet, entwickelt Hydrothiongas, setzt Nadeln ab, und bläht sich, der Trockne nahe, unter starker Hydrothion-Entwicklung auf, Schwefelcalcium lassend. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 442). — Die Lösung, in einer lufthaltigen Retorte eingekocht, lässt mit dem Wasserdampf viel Hydrothiongas entweichen, setzt bei weiterer Concentration schwefligsauren Kalk als weifses Pulver ab, und liefert dann bei weiterem Abdampfen und Erkälten die pomeranzengelben Nadeln der *Verbindung D*, während die Mutterlauge noch Zweifach-Hydrothion-Kalk hält. Der durch den Luftzutritt erzeugte unterschwefligsaure Kalk tritt nämlich, unter Umwandlung in schwefligsauren, Schwefel an einen Theil des Schwefelcalciums ab, und das so gebildete Fünffach-Schwefelcalcium bildet mit Kalk, der sein Hydrothion verloren hat, die gelben Nadeln. H. ROSE.

C. *Fünffach-Schwefelcalcium* und *hydrothioniger Kalk.* — Einfach-Schwefelcalcium, mit Schwefel geglüht, nimmt keinen auf. BERZELIUS. — Man kocht 1 Th. in Wasser vertheiltes Einfach-Schwefelcalcium oder Kalkhydrat längere Zeit mit Schwefel, und filtrirt. — Bei Anwendung von Kalkhydrat hält die Lösung zugleich unterschwefligsauren Kalk (I, 631, 4); bei Anwendung von überschüssigem Kalk entsteht zugleich die folgende Verbindung D, die dann beim Erkalten anschiefst. Das rothbraune, oder bei gröfserer Verdünnung rothgelbe Filtrat, im Vacuum verdunstet, liefert eine amorphe gelbe Masse, welche beim Erhitzen unter Verlust von Schwefel in Einfach-Schwefelcalcium übergeht, und welche in Wasser und Weingeist löslich ist. BERZELIUS. Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällen aus der wässrigen Lösung kohlensauren Kalk, und bilden hydrothioniges Ammoniak, Kali oder Natron. Das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Luft, Säuren u. s. w.: (I, 655).

D. *Gewässerter Fünffach-Schwefelcalcium-Kalk*, oder *sechstel hydrothioniger Kalk.* — Entsteht 1. beim Kochen

von Schwefel mit überschüssigem Kalk und Wasser ($13CaO + 12S = 2(5CaO, CaS^5) + CaO, S^2O^2$; oder: $13CaO + 12S + 2HO = 2(6CaO, HS^5) + CaO, S^2O^2$); — **2.** beim Einkochen des wässrigen Zweifach-Hydrothionkalks an der Luft, wobei Sauerstoff hinzutritt und Hydrothion entweicht ($6(CaS, HS) + HO + 4O = 5CaO, CaS^5 + 7HS$; oder: $6(CaO, 2HS) + 4O = 6CaO, HS^5 + 4HO + 7HS$). — Man kocht Wasser mit 2 Th. Kalk und 1 Th. Schwefel längere Zeit, lässt das Filtrat in verschlossenen Gefäfsen erkalten, wäscht die angeschossenen Krystalle mit kaltem Wasser und trocknet sie im Vacuum über Vitriolöl. HERSCHEL (*Ann. Chim. Phys.* 14, 353).

Pomeranzengelbe, durchscheinende, unregelmäfsig 6seitige Säulen, mit 3 Flächen unregelmäfsig zugespitzt, oder mit 2 Flächen zugeschärft. BUCHOLZ u. BRANDES (*Schw.* 22, 43). 4seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, von ätzend bitterm, hepatischen Geschmack. HERSCHEL. Von gelbem Pulver und alkalischer Reaction. BUCHNER (*Schw.* 16, 397). — Die gut getrockneten Krystalle halten sich an der Luft, HERSCHEL; die feuchten entfärben sich unter Bildung von unterschwefligsaurem Kalk, BUCHNER. Bei abgehaltener Luft erhitzt, entwickeln sie ohne Aenderung ihrer Form Wasser und Schwefel und lassen einen weifsen Rückstand, welcher mit Salzsäure unter Fällung von Schwefel Hydrothion entwickelt, und auch schwefelsauren Kalk hält. H. ROSE (*Pogg.* 55, 433). Salzsäure zersetzt die Krystalle in Hydrothiongas, Schwefel und salzsauren Kalk. BUCHNER, BUCHOLZ, BRANDES, HERSCHEL, ROSE. — Sie entwickeln mit neutralem salzsauren Manganoxydul kein Hydrothiongas. H. ROSE. Nach und nach mit sehr viel Wasser behandelt, lassen sie einen Rückstand von Kalkhydrat, während sich vorzugsweise Fünffach-Schwefelcalcium löst, H. ROSE; auch bei ihrer Behandlung mit kochendem Wasser setzen sie Kalkhydrat ab, während sie sich in 400 Th. kaltem Wasser völlig lösen, BUCHNER. Nicht in Weingeist löslich (nach GAY-LUSSAC löslich).

Krystallisirt.			Oder:			H. ROSE.
5CaO	140	33,33	6Ca	120	28,57	28,00
CaS^5	100	23,81	5O	40	9,52	
20HO	180	42,86	5S	80	19,05	18,83
			20HO	180	42,86	
$5CaO, CaS^5 + 20Aq$	420	100,00		420	100,00	

Oder:			HERSCHEL.	BUCHOLZ u. BRANDES.
6CaO	168	40,00	42,9	42,5
5S	80	19,05	26,0	21,1
H	1	0,24	0,6	0,4
19HO	171	40,71	30,5	34,2
$6CaO, HS^5 + 19Aq$	420	100,00	100,0	98,2

E. *Unterschwefligsaurer Kalk.* — Man kocht Kalkhydrat mit Schwefel und Wasser, und leitet durch das, hy-

drothionigen und unterschwefligsauren Kalk haltende Filtrat schweflige Säure bis eben zur Entfärbung, HERSCHEL, oder setzt es der Luft bis zur Entfärbung aus, GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 85, 200). Die filtrirte Flüssigkeit wird bei einer, nicht über 60° betragenden, Wärme abgedampft und erkältet. — Wasserhelle, grofse 6seitige Säulen. HERSCHEL. Die Krystalle gehören dem von MITSCHERLICH unterschiedenen Systeme an (I, 16, γ). *Fig.* 120; α : u = 94° 9′; α : u' = 107° 17′; α : t = 107° 2′; α : m = 98° 21′; α : a = 115° 31′; α : e = 124° 32⅓′; u : u' = 78° 10′; t : m = 90°; u. s. f. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 427). — Die Krystalle verwittern im Vacuum über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft erst über 40°. HERSCHEL. Sie verlieren, bei abgehaltener Luft erhitzt, Wasser und Schwefel, und lassen ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem, vielleicht auch schwefligsaurem, Kalk. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 302). — Beim Erhitzen seiner concentrirten Lösung über 60° zerfällt das Salz in schwefligsauren Kalk und Schwefel. Aus der wässrigen Lösung fällt kohlensaures Kali einen Theil des kohlensauren Kalks als eine klebrige Masse; der andere scheidet sich erst beim Erhitzen des Filtrats ab, oder bei Zusatz von Kalkwasser, jedoch in den gewöhnlichen Flocken, die bald körnig werden. — 1 Th. Salz löst sich in 1 Th. Wasser von 3°. HERSCHEL (*Ann. Chim. Phys.* 14, 355; ferner *Pogg.* 25, 628).

Krystallisirt, nach HERSCHEL.		
CaO	28	21,54
S^2O^2	48	36,92
6 HO	54	41,54
$CaO, S^2O^2 + 6Aq$	130	100,00

F. *Schwefligsaurer Kalk.* — a. *Einfach.* — Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt gebrannter Kalk nicht das schwefligsaure Gas, aber wohl Kalkhydrat. — Fällt beim Vermischen der schwefligen Säure mit Kalkwasser, oder des schwefligsauren Kali's mit salzsaurem Kalk als ein weifses Pulver nieder; krystallisirt aus der Auflösung in überschüssiger Säure in 6seitigen, mit 6 Flächen zugespitzten Säulen; schmeckt schwach schweflig. — Enthält nach FOURCROY u. VAUQUELIN 47 Kalk, 48 schweflige Säure und 5 Wasser. — Zerfällt, bei abgehaltener Luft geglüht, in ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Schwefelcalcium. Verwittert an der Luft zu schwefelsaurem Kalk. — Löst sich in 800 Th. kaltem Wasser auf.

b. *Saurer.* — Durch Auflösung des einfach-sauren in wässriger schwefliger Säure, oder, nach LIEBIG (*Ann. Pharm.* 17, 72), durch Sättigung der wässrigen schwefligen Säure mit kohlensaurem Kalk.

G. *Unterschwefelsaurer Kalk.* — Durch Fällen des Mangansalzes mit Kalkmilch. — Kommt in Krystallform und Winkeln mit dem Strontiansalze überein, ist luftbeständig,

lässt beim Glühen 50,25 Proc. schwefelsauren Kalk, und löst sich in 2,46 Th. Wasser von 19°, in 0,8 kochendem, nicht in Weingeist. HEEREN.

Krystallisirt, nach HEEREN.		
CaO	28	20,59
S^2O^5	72	52,94
4HO	36	26,47
$CaO, S^2O^5 + 4Aq$	136	100,00

H. *Schwefelsaurer Kalk.* — Findet sich in der Natur wasserfrei als *Anhydrit.* — Gebrannter Kalk nimmt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei einer der Glühhitze nahen Temperatur auf. H. ROSE (*Pogg.* 38, 117). Gebrannter Kalk, in gröfsern Mengen mit Vitriolöl übergossen, kommt zum vollständigen Glühen. KASTNER (*Kastn. Arch.* 16, 229). Gebrannter Kalk, mit Vitriolöl oder verdünnter Schwefelsäure betröpfelt, zeigt im Dunkeln Licht. HEINRICH. Kalter oder mäfsig erwärmter Kalkspath, Kalkstein oder Kreide wird in den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure nicht zersetzt; auch nicht in den Dämpfen des Vitriolöls, nur dass sich hier eine dünne, nicht zunehmende Schicht von schwefelsaurem Kalk erzeugt. MARX (*N. Br. Arch.* 15, 103). — Wird in wasserfreier Gestalt dargestellt durch Glühen des Gypses. *Gebrannter Gyps.* — Xsystem des Anhydrits 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 70 nebst m-Fläche zwischen u' und u. p : u' oder u = 90°; t : m = 90°; u' : u = 100° 8'; u' : t = 129° 56'; u : m = 140° 4'. Spaltbar nach p, t und m. HAUY. — Der geglühte Gyps erscheint als ein weifses Pulver. Spec. Gew. des Anhydrits bei 4° im Vacuum 2,96 ROYER u. DUMAS, des künstlichen Salzes 2,9271 KARSTEN. — Schmilzt bei starker Rothglühhitze, und erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen undurchsichtigen krystallischen Masse. — Wird durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohlenoxydgas, LEPLAY u. LAURENT, zu Schwefelcalcium reducirt. Wird nicht zersetzt durch Schmelzen mit Kochsalz. TROMMSDORFF. Die Zersetzung der wässrigen Lösung durch organische Stoffe (I, 629).

Krystallisirt.			RICHTER.	BUCHOLZ.	THOMSON, CHENEVIX.	KLAPROTH.	KIRWAN, BERZELIUS.	BERGMAN.	WENZEL.
CaO	28	41,18	44,33	43,4	43	42,43	42	41	40,2
SO^3	40	58,82	55,67	56,6	57	57,57	58	59	59,8
CaO, SO^3	68	100,00	100,00	100,0	100	100,00	100	100	100,0

Verbindungen mit Wasser:

α. *Halb-gewässerter schwefelsaurer Kalk.* — Setzte sich in einem Dampfkessel, der unter einem Druck von 2 Atmosphären arbeitete, aus dem Wasser als eine graue körnige Masse ab, von 2,757 spec. Gew., unter dem Mikroskop kleine durchsichtige Säulen zeigend, durch kohlige Materie gefärbt. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 13, 325; auch *J. pr. Chem.* 16, 100).

	Berechnung.		JOHNSTON.
$2(CaO, SO^3)$	136	93,79	93,272
HO	9	6,21	6,435
Kohlige Materie			0,293
$2(CaO, SO^3) + Aq$	145	100,00	100,000

β. Zweifach-gewässerter schwefelsaurer Kalk. — Findet sich als *Gyps, Marienglas, Fraueneis, Alabaster, Lapis specularis u. s. w.* — Schwach gebrannter Gyps bildet mit Wasser anfangs einen Teig, der aber bald unter Wärmeentwicklung erhärtet, indem das Wasser in den festen Zustand des Krystallwassers übergeht; der zu stark gebrannte Gyps und der natürliche Anhydrit verbinden sich höchst langsam mit dem Wasser. Je härter der Gyps vor dem Brennen war, desto fester erhärtet er nach dem Brennen mit Wasser. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 40, 436). Künstlicher Gyps erhärtet nach dem Brennen nicht so gut mit Wasser, wie natürlicher, aufser wenn man ersteren im feuchten Zustande stark zusammenpresst, trocknet und glüht. Payen. — Xsystem des Gypses 2 u. 1gliedrig, Weiss; *Fig.* 114 und viele andere Gestalten; $a:a = 36° 7'$; $a:m = 108° 3^1/_3'$; $u:u' = 69° 23^1/_2'$; $u:m = 124° 41^2/_3'$; Kante zwischen a und $a:t = 113° 8'$. Sehr leicht spaltbar nach m, minder leicht nach t und i (Abstumpfung der Kante zwischen a und a). Haüy. Aus einer wässrigen Lösung schiefst der gewässerte schwefelsaure Kalk in Nadeln an. Spec. Gewicht bei 0° im Vacuum 2,322, Royer u. Dumas. Die Lösung des Marienglases in kochendem Wasser und das bis zum Aufblättern erhitzte Marienglas bläut geröthetes Lackmus. Laugier (*J. Chim. med.* 6, 325). Biewend (*J. pr. Chem.* 23, 252).

	Krystallisirt.		Bucholz, Giese.	Klaproth.	Berthier.	Bergman.
CaO	28	32,56	33	33,0	32,8	32
SO^3	40	46,51	46	45,5	45,2	46
2HO	18	20,93	21	21,5	22,0	22
CaO,SO^3+2Aq	86	100,00	100	100,0	100,0	100

Der Gyps verliert weit unter dem Glühpunct sein Wasser, blättert sich auseinander und zerfällt zu einem weifsen Pulver. Bei 100° im Vacuum über Vitriolöl verliert er die Hälfte seines Wassers; der Rückstand, 12,83 Proc. Wasser haltend, erhärtet nicht mit Wasser. — An der Luft fängt er erst etwas über 100° an, Wasser zu verlieren, welches noch unter 132° völlig entweicht. Der bei 132° (unter 126°, Mitscherlich) entwässerte Gyps erhärtet mit Wasser; der bei 204° (über 160°, Mitscherlich) entwässerte ist todtgebrannt, und erhärtet so wenig mit Wasser, wie Anhydrit. Graham (*Phil. Mag. J.* 6, 422). — Auch das Pulver des ungebrannten Gypses erhärtet, wenn man es, statt mit Wasser, mit der wässrigen Lösung des Kali's und verschiedener Kalisalze mengt, vielleicht, sofern sich gewässerte Doppelsalze bilden. Auf diese Art wirkt die Lösung von Kali, einfach-kohlensaurem Kali, zweifach-kohlensaurem Kali (welches dabei lebhaftes Aufbrausen zeigt), einfach- und zweifach-schwefelsaurem Kali, kieselsaurem Kali und weinsaurem Natron-Kali. Ohne Wirkung sind chlor- und salpeter-saures Kali und sämmtliche Natronsalze. Die Erhärtung erfolgt schneller, als mit gebranntem Gyps und reinem Wasser; bei weinsaurem Natron-Kali augenblicklich. Die erhärtete Masse gleicht im Aussehen und Härte dem auf gewöhnliche Weise erhärteten Gyps. Eine solche erhärtete Masse gepulvert und mit frischer Lösung eines Kalisalzes gemengt, erhärtet von Neuem. Emmet (*N. Edinb. Phil. J.* 15, 69; Ausz. *J. Pharm.* 19, 685).

Der Gyps löst sich nach Bucholz in 460 Th. kaltem und

eben soviel heifsem Wasser auf; nach GIESE in 380 Th. kaltem, in 388 kochendem. Die Auflösung hat einen schwachen, faden Geschmack. Die Löslichkeit des Gypses in Wasser wird vermehrt durch Gegenwart von Salmiak (ohne dass dabei eine Zersetzung durch doppelte Affinität erfolgt), A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 1, 196), — schwefelsaurem Natron, O. HENRY (*J. Pharm.* 12, 31), — Kochsalz (verdünnte Schwefelsäure fällt nicht diese Lösung), TROMMSDORFF (*N. Tr.* 18, 1, 234), WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 316), — und bernsteinsaurem Ammoniak, WITTSTEIN (*Repert.* 57, 18).

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium* und *Hydrothiocarbon-Kalk.* — Durch Digestion von Schwefelcalcium mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Wasser bei 30° in einer verschlossenen Flasche erhält man eine dunkelrothe Lösung, welche, im luftleeren Raume abgedampft, eine erst gelbbraune, krystallische, dann, bei völligem Austrocknen, eine blasscitronengelbe Masse liefert, welche an der Luft durch Anziehen von Wasser wieder braungelb wird. Dieselbe löst sich leicht in Wasser und Weingeist; doch lässt Wasser ein rothgelbes *basisches Salz,* welches schwach pfefferartig, nicht hepatisch schmeckt, und sich immer bildet, wenn man bei der Bereitung keinen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff angewendet hat. Die wässrige Lösung des neutralen Salzes zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk. BERZELIUS.

Calcium und Selen.

A. *Einfach-Selencalcium.* — 1. Man fällt wässriges Chlorcalcium durch wässriges Einfach-Selenkalium. — Fleischrother Niederschlag. — 2. Man erhitzt Selen mit Kalk bis zum Glühen. Es bleibt hier ein hellrothbraunes, nach dem Pulvern fleischrothes Gemenge von Selencalcium und selenigsaurem Kalk, geschmack- und geruch-los, nicht in Wasser löslich. — 3. Wässriger 2fach-Hydroselenkalk, in einem lose verstopften Glase aufbewahrt, setzt [Einfach?] Selencalcium in dunkelbraunen undurchsichtigen, geraden 4seitigen Säulen ab. BERZELIUS (*Schw.* 23, 443).

B. *Wässriges Hydroselen-Selencalcium* oder *Zweifach-Hydroselenkalk.* — Man sättigt bei abgehaltener Luft Kalkwasser mit Hydroselengas. Die im Kalkwasser absorbirt enthaltene Luft veranlasst Trübung und rothen Niederschlag. — Die über demselben stehende wasserhelle Flüssigkeit färbt sich an der Luft von oben nach unten ohne Trübung immer dunkler roth, setzt dann eine Haut und Krystalle von Selencalcium ab, und geht wieder in eine farblose Flüssigkeit über, die noch etwas Kalk gelöst enthält. BERZELIUS (*Schw.* 23, 465).

C. *Mehrfach-Selencalcium.* — Bildet sich, mit selenigsaurem Kalk gemengt, beim Erhitzen von Kalk mit Selen

nicht ganz bis zum Glühen. — Braunschwarze, zusammengesinterte Masse, von rothbraunem Pulver, geruch- und geschmack-los, nicht in Wasser löslich. Sie wird durch Glühen, unter Verlust von Selen, zu A, 3, und zerfällt mit Säuren, ohne Entwicklung von Hydroselen, weil sich dieses mit der zugleich ausgeschiedenen selenigen Säure zersetzt, in sich lösenden Kalk und in rothe, aufgequollene Flocken von Selen. Berzelius.

D. *Selenigsaurer Kalk.* — a. *Einfach.* — Fällt allmälig nieder beim Auflösen des kohlensauren Kalkes in wässriger seleniger Säure. — Zart anzufühlendes, krystallisches Pulver; schmilzt in der Rothglühhitze, wobei das Glasgefäfs stark angegriffen und auffallend blasig wird. Wenig in Wasser löslich. Berzelius.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen von a in wässriger seleniger Säure; krystallisirt in sehr kleinen, luftbeständigen Säulen, welche sowohl in der Hitze, als auch in Berührung mit Ammoniak die Hälfte ihrer Säure verlieren. Berzelius (*Schw.* 23, 454).

Calcium und Iod.

A. *Einfach-Iodcalcium.* — Die Lösung des Kalks in wässrigem Hydriod wird bei abgehaltener Luft zur Trockne abgedampft und erhitzt. — Weifs, schmeckt wie Chlorcalcium, schmilzt unter der Rothglühhitze, und zersetzt sich dann, wenn Luft hinzutritt, in Kalk und Ioddampf. — Löst sich leicht in Wasser und zerfliefst an der Luft. Gay-Lussac (*Gilb.* 49, 237). — Durch Abdampfen und Erkälten der Lösung lassen sich lange Nadeln von gewässertem Iodcalcium oder Hydriod-Kalk erhalten. Die Auflösung ist farblos, und bedeckt sich beim Abdampfen an der Luft mit einer Haut von kohlensaurem Kalk. Berthemot (*J. Pharm.* 13, 416).

B. *Gewässertes Mehrfach-Iodcalcium* oder *hydriodiger Kalk.* — Eine concentrirte wässrige Lösung des Iodcalciums löst Iod reichlich auf, und bildet, damit gesättigt, eine schwarze Flüssigkeit, welche, in der Evaporationsglocke neben Kalihydrat oder kohlensaurem Kali verdunstet, grofse, schwarzgraue, fast metallglänzende Krystalle liefert. — Aus der concentrirten Lösung dieser Verbindung fällt Kalkhydrat eine schwarze pulvrige basische Verbindung, welche bei Zusatz von mehr Wasser unter Ausscheidung von Iod zersetzt wird. Berzelius.

C. *Iodkalk?* — a. Leitet man Ioddampf über, in einer Porcellanröhre glühenden, Kalk, so verbindet sich das Iod mit ihm, ohne Sauerstoffgas auszutreiben. Die Auflösung dieses Körpers in Wasser reagirt sehr alkalisch. Gay-Lussac. Bei starker Hitze entwickelt sich das Iod. Grouvelle.

b. Kalkhydrat, mit überschüssigem Iod zusammengerieben, und im Vacuum neben Kalilauge so lange auf 30° erwärmt, bis das überschüssige Iod verdunstet und vom Kali absorbirt ist, gibt eine schwarze Masse. Diese zerfällt mit Wasser in eine dunkelbraune Lösung und in einen schwarzen Rückstand, welcher beim Waschen mit Wasser zuerst blau wird, und sich dann in Kalkhydrat verwandelt. Berzelius (*Pogg.* 19, 296).

D. *Iodsaurer Kalk.* — Krystallisirt allmälig aus einem wässrigen Gemisch von iodsaurem Kali und salzsaurem Kalk, Pleischl, doch bleibt viel gelöst, Rammelsberg. — Die Krystalle werden durch Erhitzen entwässert. — Das trockne Salz, in einer Porcellanretorte gelinde geglüht, entwickelt 14,785 Proc. Sauerstoffgas und 54,072 Iod, und lässt 31,143 Proc. Rückstand, welcher gröfstentheils fünftel-überiodsaurer Kalk ist; aber bei stärkerm Glühen entwickelt es noch mehr Sauerstoffgas (im Ganzen 17,176 Proc.) und Iod (im Ganzen 62,478 Proc.) und lässt 20,346 Proc. eines Gemenges von fünftel-überiodsaurem und viel freiem Kalk, welcher sich durch Wasser ausziehen lässt. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 576). Der iodsaure Kalk verpufft lebhaft auf glühenden Kohlen. Gay-Lussac. — Er gibt bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure, worin er sich leicht löst, eine ähnliche pomeranzengelbe, nach Dreifach-Chloriod riechende Flüssigkeit, wie iodsaures Kali, doch lassen sich daraus keine Krystalle von Chloriod-Chlorcalcium erhalten. Filhol.

Gewässerter iodsaurer Kalk. — 4seitige Säulen, oder Pulver. Die Krystalle verwittern an der Luft unter theilweisem Verlust ihres Wassers, welches noch unter 200° völlig entweicht. Rammelsberg. Sie lösen sich in 454 Th. Wasser von 18°, in 102 Th. kochendem Wasser, Gay-Lussac; in 253 Wasser von 15°, in 75 kochendem, und viel reichlicher in Salpetersäure, daraus durch Ammoniak in Säulen abscheidbar. Rammelsberg. Weingeist fällt das Salz aus der wässrigen Lösung. O. Henry.

	Trocken.			Krystallisirt.			Rammelsberg
CaO	28	14,43	CaO	28	11,71		12,57
JO^5	166	85,57	JO^5	166	69,46		68,60
			5 HO	45	18,83		18,83
CaO,JO^5	194	100,00	CaO,JO^5+5Aq	239	100,00		100,00

E. *Ueberiodsaurer Kalk.* — a. *Fünftel.* — Bleibt beim Glühen des iodsauren Kalks in einer Retorte zurück, und wird vom beigemengten freien Kalk durch Wasser befreit. — Nicht in Wasser, aber in Salpetersäure löslich. Rammelsberg.

b. Aus einem neutralen Gemisch von Ueberiodsäure und Natron fällt salpetersaurer Kalk unter Freiwerden von Säure in der Flüssigkeit ein weifses basisches Salz, leicht in verdünnter Salpetersäure löslich. Benckiser (*Ann. Pharm.* 17, 259).

Calcium und Brom.

A. *Brom-Calcium.* — 1. Man dampft die Lösung des Kalks oder kohlensauren Kalks in wässrigem Hydrobrom zur Trockne ab und erhitzt. Löwig. — 2. Man zersetzt wässriges Bromeisen durch Kalk, kocht an der Luft, bis der grüne Niederschlag ziegelroth geworden ist, filtrirt, dampft ab und erhitzt. O. Henry (*J. Pharm.* 15, 52). — 3. Man glüht Kalk in Bromdampf. Löwig. — Weifse Masse, von scharfem und bitterm Geschmack. Löwig. Schmilzt in starker Glühhitze unter, von theilweiser Zersetzung herrührendem, Bromgeruch zu einer weifsen Masse. Entwickelt mit Vitriolöl zuerst Hydrobrom, dann Brom und schweflige Säure. O. Henry. Erhitzt sich mit Wasser und zerfliefst rasch an der Luft. Löwig. Löst sich auch leicht in Weingeist. O. Henry.

	Berechnung.	
Ca	20	20,33
Br	78,4	79,67
CaBr	98,4	100,00

Gewässertes Bromcalcium oder *Hydrobrom-Kalk.* — Aus der Lösung des Bromcalciums erhält man schwierig farblose, seidenglänzende Nadeln. O. Henry, Berthemot.

B. *Gewässerter Bromcalcium-Kalk* oder *basischer Hydrobromkalk.* — Durch Kochen von Bromcalcium mit Kalkmilch, Filtriren und Erkälten erhält man feine Nadeln, dem viertel-salzsauren Kalk ähnlich, durch Wasser in sich lösendes Bromcalcium und zurückbleibenden Kalk zersetzbar. Löwig.

Wässriges Bromcalcium nimmt zwar Brom auf, verliert dieses jedoch beim Verdunsten in eingeschlossener Luft neben Kalihydrat. Berzelius.

C. *Unterbromigsaurer Kalk?* — Ein genaues Gemenge von Kalkhydrat und viel Brom, vom Ueberschuss des Broms durch Verdunsten im Vacuum neben Kalihydrat befreit, lässt eine trockne, hellzinnoberrothe, geruchlose Masse, wohl ein Gemenge von unterbromigsaurem Kalk und Mehrfach-Bromcalcium. — Die Masse wird mit Wasser gelb und löst sich einem Theile nach zu einer gelben bleichenden Flüssigkeit, an der Luft kohlensauren Kalk absetzend. Bei mehr Wasser wird das Ungelöste immer blasser gelb, zuletzt zu weifsem Kalkhydrat, und die Lösung hält jetzt bromsauren Kalk nebst der Verbindung B. Berzelius (*Pogg.* 16, 405; 19, 295). — Balard (*J. pr. Chem.* 4, 165) erhielt dasselbe; die zinnoberrothe Masse erhält an der Luft Bromgeruch, zerfliefst an ihr unter Abscheidung von Kalkhydrat zu einer gelben, stark bleichenden, in verschlossenen Gefäfsen haltbaren Flüssigkeit. Eine solche Flüssigkeit lässt sich auch aus Brom und Kalkmilch darstellen; sie liefert, im Vacuum verdunstet, dieselbe rothe Masse. Balard.

Das Brom wirkt nicht auf wasserfreien ätzenden oder kohlensauren Kalk, aber auf Kalkhydrat. Mit Brom versetzte Kalkmilch liefert ein gelbes bleichendes Filtrat. Dieses entwickelt beim Erhitzen erst Brom, dann Sauerstoffgas und lässt Hydrobromkalk; Säuren, selbst Kohlensäure, treiben aus ihm das Brom aus; es oxydirt viele Metalle; es gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifslichen, sich schnell schwärzenden Niederschlag, aus Silberoxyd, Bromsilber und bromsaurem Sil-

beroxyd gemengt, und verliert dabei seine Bleichkraft. Ist es jedoch mit überschüssigem Brom versetzt, so dass es schwach danach riecht, so gibt es mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag, aus Bromsilber mit sehr wenig bromsaurem Silberoxyd bestehend, und behält seine Bleichkraft, die es dann unter allmäliger Sauerstoffgasentwicklung und Ausscheidung von Bromsilber verliert. Löwig.

D. *Bromsaurer Kalk.* — Durch Sättigen der wässrigen Bromsäure mit Kalk, Löwig, oder kohlensaurem Kalk, Rammelsberg. — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in grofsen Tafeln von bitterm scharfen Geschmack, Löwig; in kleinen, scharf zugespitzten Säulen, Rammelsberg. — Die Krystalle verlieren ihr Wasser nicht im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur oder an der Luft unter 100°, und erst bei 180° völlig. Das trockne Salz zerfällt beim Glühen in Sauerstoffgas und in Bromcalcium, welches als eine lockere weifse Masse bleibt. Rammelsberg. Das Salz verpufft auf glühenden Kohlen. Löwig. Es löst sich in 1,1 Th. kaltem Wasser; die gesättigte Lösung hat Syrupdicke. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 88).

Trocken.			Krystallisirt.			Rammelsberg.
CaO	28	19,12	CaO	28	18,02	18,092
BrO^5	118,4	80,88	BrO^5	118,4	76,19	75,939
			HO	9	5,79	5,969
CaO, BrO^5	146,4	100,00	CaO, BrO^5 + Aq	155,4	100,00	100,000

Calcium und Chlor.

A. *Chlor-Calcium.* — In manchem Quellwasser. — Kalk, in Chlorgas erhitzt, absorbirt es unter Entwicklung von ½ Maafs Sauerstoffgas; — in salzsaurem Gase erhitzt, absorbirt er es rasch unter Wärme-, nicht unter Licht-Entwicklung, und unter Bildung von Wasser. Chevreul. — Auch in der Weifsglühhitze bildet der Kalk mit salzsaurem Gas Chlorcalcium, und mit einem Gemenge von salzsaurem und kohlensaurem Gas zu gleichen Maafsen Chlorcalcium nebst etwas kohlensaurem Kalk. Petzholdt. — Kalk leuchtet im Dunkeln beim Betröpfeln mit wässriger Salzsäure. Heinrich. — Nach dem Erhitzen des salzsauren Kalks zur Trockne weifse, undurchsichtige porose, nach dem Schmelzen durchscheinende dichte Masse von krystallisch körnigem Gefüge, von ungefähr 2,0401 Karsten, von 2,214 bis 2,269 Pol. Boullay spec. Gew.; in starker Rothglühhitze schmelzend, Dulong: durch Bestrahlung leuchtend, *Hombergischer Phosphor;* nicht die Elektricität leitend, H. Davy. Schmeckt bitter und herb.

Beim Glühen an der Luft wird ein kleiner Theil des Chlorcalciums in Kalk verwandelt, so dass die Lösung alkalisch reagirt. Liebig. Je länger man glüht, besonders unter wiederholtem Befeuchten mit Wasser, desto mehr Kalk bleibt beim nachherigen Auflösen in Wasser zurück; beim Schmelzen im Platintiegel greift der erzeugte Kalk das Platin stark an, und die Masse wird braun-

grau. E. KRAUS (*Pogg.* 43, 138). — Leitet man kohlensaures Gas $1\frac{1}{2}$ Stunden lang in einen Platintiegel, worin Chlorcalcium weifsglühend erhalten und mit einem Pfeifenstiel umgerührt wird, so erhält man eine dunkelbraune Masse, welche dem Wasser Chlorcalcium mit wenig Aetzkalk mittheilt, während hellbraune Flocken, aus kohlensaurem Kalk, Platin und wenig Kieselerde des Pfeifenstiels bestehend, ungelöst bleiben. PETZHOLDT (*J. pr. Chem.* 17, 464). — Das Chlorcalcium entwickelt mit Vitriolöl salzsaures Gas. Mit wässriger Essigsäure destillirt, lässt es etwas Salzsäure übergehen unter Bildung von etwas essigsaurem Kalk. BUCHNER (*Repert.* 14, 489).

		Berechnung.	URE.	DÖBEREINER.
Ca	20	36,1	36,7	38,46
Cl	35,4	63,9	63,3	61,54
CaCl	55,4	100,0	100,0	100,00

	Berechnung.		BERZELIUS.	MARCET.	WENZEL.	BERTHOLLET
CaO	28	50,54	51,117	50,77	49	42,7
MuO^2	27,4	49,46	48,883	49,23	51	57,3
CaO,MuO^2	55,4	100,00	100,000	100,00	100	100,0

Sechsfach-gewässertes Chlorcalcium oder *fünffach-gewässerter salzsaurer Kalk.* — *Fixer Salmiak, Sal ammoniacum fixum.* — Das Chlorcalcium verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung. Es entzieht andern Stoffen, besonders den Gasen, begierig das Wasser, und zerfliefst schnell an der Luft. — Man erhält den salzsauren Kalk als Nebenproduct bei der Bereitung des ätzenden und kohlensauren Ammoniaks; unreiner aus der Mutterlauge mehrerer Salzsoolen. Die stark abgedampfte Lösung liefert beim Erkälten Krystalle. — Reguläre, oft gestreifte 6seitige Säulen (nach *Fig.* 146, aber mit p-Fläche); r : σ = 120 bis 121° ungefähr. Die Krystalle schmelzen weit unter 100°. — In der Sommerwärme 12 Tage lang im Vacuum erhalten, werden sie unter Verlust von 4 At. Wasser undurchsichtig, dem Talk ähnlich, ohne zu zerfallen, und halten blofs noch 2 At. Wasser (CaCl, 2HO). GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 31). Auch bei 200° verlieren sie unter Schmelzung 4 At. Wasser und lassen eine porose Masse. MITSCHERLICH. Auch in der Evaporationsglocke über Vitriolöl verwittern sie. BONSDORFF. — Ueber den Schmelzpunct, noch nicht bis zum Glühen erhitzt, verliert die Verbindung unter starkem Aufschäumen alles Wasser.

Krystallis. salzs. Kalk.			BERZELIUS.	Oder:		
CaCl	55,4	50,64	50,397	CaO	28	25,60
6HO	54	49,36	49,603	HCl	36,4	33,27
				5HO	45	41,13
CaCl,6Aq	109,4	100,00	100,000	CaO,HCl+5Aq	109,4	100,00

CaCl + 6Aq entspricht der möglichst concentrirten Salzsäure (I, 744) = HCl + 6Aq. KANE.

Das Chlorcalcium löst sich unter Wärmeentwicklung, der krystallisirte salzsaure Kalk unter Erkältung in Wasser; beide zerfliefsen schnell an der Luft. 100 Th. gepulvertes Chlorcalcium nimmt aus, mit Wasserdampf gesättigter Luft in 96 Tagen 124 Th. Wasser auf, also viel mehr, als zum Zerfliefsen nöthig ist.

BRANDES (*Schw.* 51, 433). — 1 Th. krystallisirter salzsaurer Kalk löst sich in ½ Th. Wasser von 0°, in ¼ Th. von 16° und in jeder Menge heifsem. — Sowohl das trockne als das gewässerte Chlorcalcium löst sich leicht in Weingeist.

Gehalt einer wässrigen Lösung von Chlorcalcium, nach RICHTER (*Stöchiom.* 3, 171).

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,45	41,91	1,36	36,49	1,27	29,67	1,18	20,85	1,09	11,23
1,42	40,43	1,33	34,57	1,24	26,86	1,15	17,60	1,06	7,66
1,39	38,31	1,30	32,35	1,21	23,93	1,12	14,42	1,03	3,95

B. *Gewässerter Chlorcalcium-Kalk* oder *gewässerter viertel-salzsaurer Kalk.* — Von BUCHOLZ und TROMMSDORFF bemerkt, von BERTHOLLET (*Stat. chim.* 1, 350) und vorzüglich von H. ROSE (*Schw.* 29, 155) genauer untersucht. — Kocht man Chlorcalcium mit Kalkhydrat und wenig Wasser, oder kocht man den Rückstand von der Bereitung des wässrigen Ammoniaks mit wenig Wasser aus, und filtrirt heifs, so schiefst die Verbindung beim Erkalten in langen feinen Nadeln an. — Sie zerfallen mit Wasser oder Weingeist in sich lösendes Chlorcalcium und zurückbleibendes Kalkhydrat; bei Anwendung von Wasser löst sich neben dem Chlorcalcium ein wenig Kalk. Die Kohlensäure der Luft zersetzt sie in ein Gemenge von kohlensaurem und einfach-salzsaurem Kalk. H. ROSE. vgl. PALM (*Taschenb.* 1821, 167).

Krystallisirt.			Oder:			H. ROSE
3 CaO	84	29,64	4 CaO	112	39,52	41,226
CaCl	55,4	19,55	MuO^2	27,4	9,67	9,690
16 HO	144	50,81	16 HO	144	50,81	49,084
3CaO, CaCl + 16Aq	283,4	100,00		283,4	100,00	100,000

C. *Unterchlorigsaurer Kalk.* — Blofs im Gemenge mit Chlorcalcium, zu gleichen Atomen, als *Chlorkalk* bekannt.

a. *Pulvriger Chlorkalk.* — *Bildung.* Trockner ätzender und kohlensaurer Kalk absorbirt kein Chlorgas; Kalkhydrat und Kalkmilch nehmen es rasch und unter Wärmeentwicklung auf, und zwar beinah zu gleichen Atomen. (2CaO + 2Cl = CaCl + CaO, ClO). — Beim Sättigen von trocknem Kalkhydrat mit Chlorgas bemerkte WEISS (*Kastn. Arch.* 25, 182) Leuchten. Bei rascher Sättigung des Kalkhydrats mit Chlorgas kann seine Temperatur auf 119° steigen. MORIN. — 1 At. Kalk, nur mit ½ At. Wasser gelöscht, absorbirt blofs ¼ At. Chlor; aber mit 1 bis 2 At. Wasser gelöscht nimmt er ½ At. auf. MORIN. Auch nach WELTER und DALTON absorbirt 1 At. Kalkhydrat höchstens ½ At. Chlor. — Dieses ist daraus zu erklären, dass der auf gewöhnliche Art gelöschte Kalk noch ungelöschten enthält, und sich desshalb nicht völlig mit Chlor sättigen kann. Löscht man Kalk mit viel Wasser, und befreit den Kalkbrei durch Erhitzen über 100° vom überschüssigen Wasser, so nimmt das bleibende Kalkhydrat so viel Chlor auf, dass auf 1 At. Kalk beinah 1 At. Chlor kommt (auf 47 Th. Kalk 53 Th. Chlor). HOUTON-LABILLARDIÈRE. — Nach URE nehmen 28 Th. Kalk, als Hydrat dem Chlorgas dargeboten, 24 bis 28 Th. von diesem auf, also nicht ganz 1, aber doch viel mehr als ½ At. — Wird dem Kalkhydrat im Anfange das Chlorgas in zu reichlicher Menge zugeleitet, so erfolgt die Absorption so rasch, dass die Temperatur be-

deutend steigt. Tritt eine Erhitzung ein, sie betrage nur 30° oder bis 119°, so absorbirt der Kalk zwar ebensoviel Chlorgas, wie in der Kälte, aber er erhält nur $^2/_3$ soviel Bleichkraft; also bewirkt die höhere Temperatur von 30 bis 119° die Umwandlung von $^1/_3$ des Chlorkalks (oder unterchlorigsauren Kalks) in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk, und zwar ohne alle Sauerstoffgasentwicklung. MORIN. Nach E. DINGLER entwickelt sich, wenn Erhitzung bei der Absorption eintritt, Sauerstoffgas.

Darstellung. Man sättigt gut gelöschten Kalk mit Chlorgas so, dass keine Erhitzung eintritt. In Fabriken löscht man den Kalk, indem man damit gefüllte Siebe in Wasser taucht und wieder herauszieht, wo er zerfällt; aber hier wird der Kalk unvollkommen gelöscht und behält zu wenig Wasser. Daher lösche man den Kalk mit viel Wasser zu Kalkbrei und entferne das überschüssige Wasser durch Erhitzen. HOUTON-LABILLARDIÈRE. — Ueberschuss von Wasser beim Kalkhydrat erschwert die Absorption. DINGLER. — Das Chlorgas muss im Anfange langsam zum Kalkhydrat treten, damit keine Erhitzung und Schwächung der Bleichkraft eintrete. — LABARRAQUE (*J. Chim. méd.* **2**, 165) mengt das feuchte Kalkhydrat mit $^1/_{20}$ Kochsalz, wodurch die Absorption sehr befördert wird.

Im Grofsen wird das Chlor aus Braunstein und Salzsäure (oder Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure) in Gefäfsen von Gusseisen, Blei, Steingut oder Glas entwickelt, die durch Wasserdampf oder im Sandbad erhitzt werden. Das Gas wird durch Bleiröhren in einen wasserhaltenden Bleikasten geleitet, in welchem sich die Unreinigkeiten absetzen, dann zum Kalkhydrat. Dieses befindet sich entweder auf dem steinernen Boden einer aus Sandsteinplatten zusammengesetzten oder gemauerten Kammer dünn ausgebreitet, und wird bisweilen umgerührt; oder auf mehreren in der Kammer neben und über einander gestellten Brettern oder Schüsseln; oder es befindet sich in Töpfen, durch Röhren verbunden, die das Chlor zu- und ab-leiten.

Der Chlorkalk ist an einem kühlen Orte, bei Abhaltung des Lichts, in gut verschlossenen Gefäfsen aufzubewahren.

Der Chlorkalk ist ein, meistens feuchtes, weifses Pulver, von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure.

	Berechnung.		URE.	HOUTON.	Oder:		
CaO	28	38,68	43	47	CaCl	55,4	38,26
HO	9	12,43	17		CaO,ClO	71,4	49,31
Cl	35,4	48,89	40	53	2HO	18	12,43
CaO,HO+Cl	72,4	100,00	100	100	CaCl+CaO,ClO+2Aq	144,8	100,00

Aller im Kleinen oder Grofsen dargestellte Chlorkalk hält weniger Chlor, als die Berechnung gibt, weil bald mehr bald weniger Kalk unverbunden bleibt; völlige Sättigung mit Chlor würde wahrscheinlich sogar der Bleichkraft schaden. HOUTON-LABILLARDIÈRE hat den Chlorgehalt zu hoch bestimmt.

Der Chlorkalk verwandelt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und bisweilen auch von Chlorgas in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk, und verliert damit die Bleichkraft. — Der Chlorkalk besitze seine volle Bleichkraft = 100° oder er habe wegen eintretender Erhitzung bei der Absorption des Chlorgases $^1/_3$ derselben verloren = 67°, so entwickelt er bei stärkerem Erhitzen gleichviel Sauerstoffgas. Der Sauerstoffgasentwicklung geht bisweilen, wenn die Hitze sehr langsam erhöht wird, einige Chlorgasentwicklung voraus (besonders wenn der Kalk möglichst vollständig mit Chlor gesättigt ist, URE). 18 At. Chlorkalk zerfallen hierbei in 12 At. Sauerstoffgas, 17 Chlorcalcium und 1 chlorsauren Kalk. MORIN. ($9CaCl + 9(CaO, ClO) = 12\,O + 17CaCl + CaO, ClO^5$).

Bei einer geringern Erwärmung geht hiernach $^1/_3$ des unterchlorigsauren Kalks in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk über; die andern $^2/_3$ bleiben unverändert und zerfallen dann bei stärkerer Hitze nicht mehr auf diese Weise, sondern in Sauerstoffgas und Chlorcalcium. Morin. [Die Ursache hiervon bleibt noch zu erklären.] — An der Luft wird das Bleichpulver bald feucht und zerfliefst endlich unter allmäliger Sauerstoffgasentwicklung zu einer nicht bleichenden, Chlorcalcium haltenden Flüssigkeit. Morin. — Die übrigen Zersetzungen s. beim wässrigen Chlorkalk.

b. *Wässriger Chlorkalk.* — *Bleichflüssigkeit.* — 1. Man behandelt den pulvrigen Chlorkalk mit Wasser und decanthirt die Lösung, welche neben Chlorkalk eine kleine Menge freien Kalk hält, von dem ungelöst bleibenden Kalk. 1 Th. Chlorkalk, mit $^1/_2$ Th. Wasser geschüttelt, liefert ein Filtrat, welches 4 Proc. Chlor hält; die folgenden 3 Waschwasser haben dieselbe Stärke; erst die spätern werden ärmer an Chlor; hielte der Chlorkalk bereits Chlorcalcium, so müsste der erste Auszug viel reicher an Chlor sein. Dingler. — 2. Man leitet Chlorgas durch Kalkmilch nicht ganz bis zur Sättigung und decanthirt vom übrigen Kalk. Ein Ueberschuss von Chlor würde theilweise die Bildung von chlorsaurem Kalk veranlassen und die Bleichkraft schwächen. — Auf kohlensauren Kalk wirkt wässriges Chlor nicht ein.

Wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack. — [Die in gröfsern Behältern aufbewahrte Flüssigkeit in der trefflich eingerichteten Kestner'schen Fabrik zu Than zeigt bei auffallendem Lichte eine lebhaft blaue Farbe; ist diese dem wässrigen Chlorkalk eigenthümlich?]

Die Lösung entwickelt beim Kochen reines Sauerstoffgas, verliert ihre Bleichkraft, und enthält jetzt 1 At. chlorsaures Kalk auf 17 At. Chlorcalcium. Morin. Also dieselbe Zersetzung wie beim pulvrigen Chlorkalk. Auch hier ist es gleichgültig, ob man die Lösung des in der Kälte bereiteten Chlorkalks von 100° Bleichkraft, oder des unter Erhitzung erzeugten von 67° Bleichkraft anwendet; beide Lösungen entwickeln gleichviel Sauerstoffgas und liefern gleichviel chlorsauren Kalk und Chlorcalcium; die letztere hält bereits vor dem Erhitzen soviel chlorsauren Kalk, wie nach der Austreibung des Sauerstoffgases. Also gehen in der Lösung des Chlorkalks mit 100° Bleichkraft beim Erhitzen 2 Umwandlungen zugleich vor, nämlich die des einen Drittels in Chlorcalcium und chlorsaures Kali und die der andern Zweidrittel in Chlorcalcium und Sauerstoffgas, während bei der Lösung des Chlorkalks von 67° Bleichkraft blofs noch die letztere Umwandlung eintritt. Morin. — Auch bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäfsen entwickelt die Flüssigkeit besonders im Lichte allmälig Sauerstoffgas, bis eine nicht mehr bleichende Lösung von Chlorcalcium übrig ist. Grouvelle, Morin. Hatte der Chlorkalk vor seiner Lösung, durch die Wärmeentwicklung bei der Absorption, $^1/_3$ der Bleichkraft verloren, so hält die zersetzte Flüssigkeit neben Chlorcalcium chlorsauren Kalk. Morin. — Im directen Sonnenlichte geht der unterchlorigsaure Kalk in chlorigsauren (CaO,ClO^3) über. Gay-Lussac (*Ann. Pharm.* 39, 124). Säuren, sogar die Kohlensäure, zersetzen den Chlorkalk in Kalksalz und freies Chlor ($CaCl + CaO,ClO + 2SO^3 = 2(CaO,SO^3) + 2Cl$). In ungenügender Menge einwirkend, entwickeln

sie auch unterchlorige Säure. — Kohlensaures Gas, durch die Bleichflüssigkeit geleitet, zerstört unter Entwicklung von Chlorgas und Fällung von kohlensaurem Kalk ihre Bleichkraft; es bleibt neben saurem kohlensauren Kalk nur wenig Chlorcalcium gelöst. Eben so, nur langsamer, wirkt durchgeleitete Luft; ist sie aber zuvor mittelst Durchleitens durch Kali von ihrer Kohlensäure befreit, so zeigt sie keine Wirkung. Gaultier de Claubry. An der freien Luft entwickelt die Flüssigkeit allmälig Chlorgas und bedeckt sich mit einer Rinde von kohlensaurem Kalk; zerstört man diese von Zeit zu Zeit, so erfolgt in einigen Wochen die Zersetzung in kohlensauren Kalk und Chlorgas völlig; bleibt dagegen die Rinde, so zersetzt sich die Flüssigkeit, wie in verschlossenen Gefäfsen, langsam, in Sauerstoffgas (frei von Chlor) und Chlorcalcium, was bei der Anwendung der Flüssigkeit zu desinficirenden Räucherungen zu beachten ist. Morin. — Die Bleichflüssigkeit zerstört organische Farben und stinkende Materien, jedoch blofs bei Gegenwart einer Säure, welche Chlor aus ihr entwickelt. Lackmustinctur wird durch die Bleichflüssigkeit nicht sogleich entfärbt, erst nach längerer Zeit beim Einwirken der Kohlensäure der Luft, rascher beim Durchblasen der ausgeathmeten Luft. Gm. Bläst man Luft erst durch faules Blut, dann durch Bleichflüssigkeit, so fällt sie aus dieser kohlensauren Kalk, und verliert ihren Gestank; leitet man aber die Luft erst durch faules Blut, dann durch Kali oder Kalkmilch, welche die beigemengte Kohlensäure entziehen, dann durch Bleichflüssigkeit, so behält sie den faulen Geruch. Gaultier de Claubry (*Ann. Chim. Phys.* 33, 271). — Kohlensaures Kali fällt aus der Bleichflüssigkeit kohlensauren Kalk, wässriges Chlorkali bildend. War die Bleichflüssigkeit durch Auflösen des Chlorkalks von 67° erhalten, so geht der in ihr enthaltene chlorsaure Kalk in chlorsaures Kali über, und kann in dieser Form seiner Menge nach bestimmt werden. Morin. — Wegen anderer Verhältnisse des Chlorkalks vgl. (I, 726—729).

Ueber den Chlorkalk vgl.: Dalton (*Ann. Phil.* 1, 15; 2, 6; auch *Schw.* 10, 445; 11, 36; ferner *Phil. Mag.* 65, 126). — Welter (*Ann. Chim. Phys.* 7, 383; auch *N. Tr.* 3, 1, 244). — Thomson (*Ann. Phil.* 13, 182; auch *N. Tr.* 4, 2, 76; ferner *Ann. Phil.* 15, 401). — Grouvelle (*Ann. Chim. Phys.* 17, 37). — Ure (*Quart. J. of Sc.* 13, 1; auch *Schw.* 35, 183). — Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys* 26, 163; auch *Repert.* 19, 424). — Houton-Labillardière (*J. Chim. med.* 1, 501). — Chevallier (*J. Chim. med.* 2, 173). — Morin (*Ann. Chim. Phys.* 37, 139; Ausz. *J. Pharm.* 14, 336). — Marezeau (*Pogg.* 22, 273). — E. Dingler (*Kastn. Arch.* 18, 252).

D. *Chlorsaurer Kalk.* — Entsteht beim Erwärmen des Chlorkalks. — Man sättigt wassrige Chlorsäure mit Kalk, und dampft zur Krystallisation ab. — Die Krystalle schmelzen bei gelindem Erwärmen in ihrem Krystallwasser, halten **28,3** Proc. Kalk, **55,2** Chlorsäure und **16,5** Wasser, verpuffen schwach auf glühenden Kohlen, zerfliefsen an der Luft und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Chenevix. Aus der wässrigen Lösung fällt Iodsäure iodsauren Kalk. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 45, 281).

E. *Ueberchlorsaurer Kalk.* — Die bis zum Syrup abgedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die an der Luft, selbst in der Darre, schnell zerfliefst, und

deren Lösung in Weingeist mit röthlicher Flamme verbrennt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 804).

Calcium und Fluor.

A. *Fluor-Calcium.* — Findet sich in der Natur als *Flussspath;* auch im thierischen Körper und in einigen Mineralwassern. — Mischt man ein wässriges Kalksalz mit einem wässrigen flusssauren Salze, so bildet sich Fluorcalcium als eine durchscheinende, mit röthlichem Schein opalisirende Gallerte, welche das Filter verstopft und sich nicht auswaschen lässt, bei Zusatz von Ammoniak jedoch etwas mehr zusammengeht; durch Behandeln von frischgefälltem kohlensauren Kalk mit wässriger Flusssäure dagegen erhält man das Fluorcalcium als ein körniges, leicht auszuwaschendes Pulver. Aus concentrirten wässrigen Lösungen von Kalksalzen fällt die Flusssäure Fluorcalcium in lockeren Flocken; mit sehr verdünnten oder einen zu grofsen Säure-Ueberschuss haltenden Kalksalzen bewirkt sie erst bei Zusatz von Ammoniak Fällung. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 20). — Krystallsystem des Flussspaths regulär; *Fig.* 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9; leicht spaltbar nach den o-Flächen. Spec. Gew. 3,14 bis 3,177. Verknistert beim Erhitzen und schmilzt bei 51° WEDGW., SAUSSURE; schmilzt im Porcellanofen, und gesteht beim Erkalten zu einer Krystallmasse von unverändertem spec. Gewichte und mit den Blätterdurchgängen des Oktaeders, MAGNUS (*Pogg.* 20, 482). Phosphorescirt durch Insolation und durch Erhitzung. Geschmacklos; luftbeständig.

	Berechnung.		H. DAVY.
Ca	20	52,68	53,313
F	18,7	47,32	46,687
CaF	38,7	100,00	100,000

Oder:	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY.	KLAPROTH.	THOMSON.	RICHTER.	DALTON.
Kalk	28	72,35	72,6855	72,7	67,75	65,7	65	60
Hyp.trockn.Flusss.	10,7	27,65	27,3145	27,3	32,25	34,3	35	40
Hyp.tr.flusss.Kalk	38,7	100,00	100,0000	100,0	100,00	100,0	100	100

Der vor dem Löthrohr anfangs leicht schmelzende Flussspath wird beim längeren Blasen allmälig unter Entwicklung von Flusssäure in eine aufgetriebene, unschmelzbare Masse von reinem Kalk verwandelt. SMITHSON (*Ann. Phil.* 23, 101). Er wird durch Kochen mit wässrigem Kali oder Natron oder beim Schmelzen mit Kali- oder Natron-Hydrat nicht zersetzt, dagegen beim Schmelzen im feingepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron in kohlensauren Kalk und Fluor-Kalium oder -Natrium. BERZELIUS. Die Zersetzung ist nur eine theilweise. BERTHIER, GM. — Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure zersetzt nicht den glühenden Flussspath, der des Vitriolöls sehr leicht. KUHLMANN (*Berz. Jahres-*

bericht 8, 86). 100 Th. Flussspath, mit Vitriolöl geglüht, lassen 175 Th. schwefelsauren Kalk. BERZELIUS. Mit kaltem Vitriolöl gibt der Flussspath eine durchsichtige, fadenziehende Flüssigkeit (der Kieselerde haltende braust auf und gibt nichts Durchsichtiges wegen der Bildung von Gyps); erst bei 40° erfolgt Zersetzung, und die Durchsichtigkeit geht verloren. Wasser scheidet aus der kalten Lösung den Flussspath wieder ab. Aehnlich verhalten sich concentrirte Salz- und Salpeter-Säure, nur bilden sie keine so zähe Flüssigkeit. Kochende Salpetersäure zersetzt das Fluorcalcium theilweise. Kochende verdünnte Salzsäure löst ein wenig, durch Sättigen mit Alkali fällbar und auch beim Abdampfen zurückbleibend. Hält der Flussspath Kieselerde, so lösen Salpetersäure und Salzsäure mehr Flussspath in Gestalt von Fluor-Silicium-Calcium. In wässriger Flusssäure löst sich das Fluorcalcium höchst wenig. Nur Kieselerde haltender Flussspath erhitzt sich damit. BERZELIUS. Unlöslich in Wasser.

B. *Gewässertes Fluor-Boron-Calcium* oder *flusssaurer Boraxsäure-Kalk.* — Wird beim freiwilligen Verdunsten des, in 4fach-flusssaurer Boraxsäure gelösten, nicht überschüssigen kohlensauren Kalks, oder des, in 3fach-flusssaurer Boraxsäure gelösten, künstlich bereiteten Fluorcalciums als ein gallertartiger, Lackmus röthender, sauer schmeckender Niederschlag erhalten. Wasser, besonders heifses, zersetzt die Verbindung, indem es ein *saures* Salz herauszieht und ein *basisches*, welches überschüssiges Fluorcalcium hält, zurücklässt. BERZELIUS.

Calcium und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaurer Kalk.* — Wie der salpetrigsaure Baryt nach 1) darzustellen. Zeigt die Eigenschaften des salpetersauren Kalks und zerfliefst eben so leicht. Hält 27,345 Proc. Kalk. HESS (*Pogg.* 12, 260).

B. *Salpetersaurer Kalk.* — a. *Basisch.* — Man kocht eine concentrirte Lösung des einfach-sauren Salzes mit Kalkhydrat und wäscht die Masse mit Weingeist von 40° BM. aus, welcher das übrige einfach-saure Salz löst, ohne das basische zu zersetzen. Wasser zersetzt dasselbe in Kalkhydrat und sich lösendes einfach-saures Salz. MILLON (*J. Pharm.* 29, 184).

b. *Einfach.* — *Kalksalpeter, Mauersalpeter.* — Findet sich in einigen Quellwassern und oft an Mauern ausgewittert, in welche Harn und andere organische Flüssigkeiten dringen. Bildet sich in den Salpeterplantagen. — Kalk, mit Salpetersäure betröpfelt, leuchtet im Dunkeln. HEINRICH. — Man sättigt wässrige Salpetersäure mit Kalk oder kohlensaurem Kalk, dampft ab, und entwässert den Rückstand durch Erhitzen. — Weifse Masse, von scharfem, war-

men und bittern Geschmack. Lässt sich ohne Zersetzung bis zum anfangenden Schmelzen erhitzen. — *Balduin's Phosphor*, durch Schmelzen des Salzes bis zur anfangenden Zersetzung der Salpetersäure erhalten (I, 185). — Entwickelt, über den Schmelzpunct hinaus erhitzt, Untersalpetersäuredampf und Sauerstoffgas; verpufft schwach mit brennbaren Körpern.

	Trocken.		Wenzel.	Longchamp.	Richter.
CaO	28	34,14	33,8	34,885	35,94
NO^5	54	65,86	66,2	65,115	64,06
CaO,NO^5	82	100,00	100,0	100,000	100,00

Aus der wässrigen Lösung schiefst das Salz in Verbindung mit 4 At. Wasser an. Hess, Millon (*Compt. rend.* 14, 905). 6seitige Säulen mit spitzen Pyramiden, in der Wärme zu einem Oel schmelzend, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Vitriolöl verlierend, Millon, an der Luft schnell zerfliefsend, in ¼ Th. Wasser und leicht in Weingeist löslich, und nach Mitscherlich (*Pogg.* 18, 159) aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salpetersäure als ein Krystallpulver fällbar.

	Krystallisirt.		Bergman.
CaO	28	23,73	32
NO^5	54	45,76	43
4 HO	36	30,51	25
CaO,NO^5+4Aq	118	100,00	100

C. *Kohlensaures Kalk-Ammoniak?* — Kalkwasser und salzsaurer Kalk werden in der Kälte nicht, oder nur unvollkommen, durch wässriges Ammoniak gefällt, welches nur zum Theil mit Kohlensäure gesättigt ist; erst beim Erhitzen oder 2tägigen Hinstellen, oder Zuleiten von mehr kohlensaurem Gas fällt der kohlensaure Kalk vollständig nieder. A. Vogel (*Ann. Chim.* 89, 128; *Schw.* 33, 204).

D. *Bromcalcium-Ammoniak.* — Nach dem Schmelzen gepulvertes Bromcalcium absorbirt das Ammoniakgas unter anfänglicher Wärmeentwicklung und verwandelt sich in ein weifses voluminoses Pulver. Die Verbindung gibt mit Wasser eine klare Lösung, die an der Luft kohlensauren Kalk absetzt. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 239).

	Berechnung.		Rammelsberg.
$3NH^3$	51	34,14	34,4
CaBr	98,4	65,86	65,6
$3NH^3,CaBr$	149,4	100,00	100,0

E. *Chlorcalcium-Ammoniak.* — Chlorcalcium absorbirt das Ammoniakgas unter Aufschwellen und Zerfallen zu einem Pulver. Berzelius. Das geschmolzene Chlorcalcium nimmt zwar das Ammoniak anfangs schnell auf, doch dauert es lange, bis die Absorption beendigt ist; dabei zerfallen die Stücke zu einem weifsen Pulver von 20fachem Volum. H. Rose. Nach Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 44, 317) soll frischgeschmolzenes Chlorcalcium kein Ammoniakgas absorbiren. — Die Verbindung verliert bei mäfsiger Hitze ihr Ammoniak vollständig. Faraday, H. Rose. Sie entzündet sich im Chlorgas unter Abscheidung von Stickgas und Bildung von Salz-

säure. FARADAY. Sie löst sich völlig in Wasser, unter Freiwerden des Ammoniaks. FARADAY, H. ROSE (*Pogg.* 20, 154).

	Mit Ammoniak gesättigt.		H. ROSE.
$4NH^3$	68	55,06	54,33
CaCl	55,5	44,94	45,67
$4NH^3$,CaCl	123,5	100,00	100,00

Calcium und Kalium.

A. *Phosphorsaures Kalk-Kali.* — Fügt man phosphorsaures Kali zu Kalkwasser, oder kocht man concentrirtes wässriges Kali mit phosphorsaurem Kalk, so bildet sich eine unauflösliche Verbindung von Phosphorsäure, Kalk und Kali, und eine, aus denselben 3 Stoffen bestehende, auflösliche, in welcher das Kali vorherrscht. TH. SAUSSURE (*N. Gehl.* 2, 698); BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 274).

B. *Schwefelsaures Kalk-Kali.* — Das Gemisch der beiden Salze schmilzt leichter, als jedes für sich. Wasser zieht daraus das schwefelsaure Kali aus. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 31, 38).

C. 1 At. *kohlensaures Kali* schmilzt sehr leicht mit 1 oder 2 At. *Flussspath* zusammen. Die erkaltete Masse ist durchscheinend, steinig, krystallisch blättrig; sie zerfliefst an der Luft, und Wasser zieht daraus kohlensaures und flusssaures Kali aus; immer wird blofs ein Theil des Flussspaths zersetzt. Erhitzt man das Gemisch bis zum Weifsglühen, so entwickelt es unter Kochen Kohlensäure und erhärtet. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 253).

Calcium und Natrium.

A. *Kohlensaures Kalk-Natron.* — a. *Zu gleichen Atomen.* — *α. Wasserfrei.* — 53,2 Th. trocknes kohlensaures Natron schmilzt in starker Rothglühhitze mit 50 Th. kohlensaurem Kalk sehr leicht zu einer Flüssigkeit, so dünn wie Wasser, welche bei raschem Erkalten zu einer weifsen durchscheinenden Masse von krystallischem Bruch erhärtet. Sobald die Hitze das lebhafte Rothglühen übersteigt, kocht das Gemisch unter Entwicklung von Kohlensäure, verdickt sich und wird in der Weifsglühhitze ganz fest. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 248).

β. Gewässert. — Findet sich natürlich, über dem Urao, als *Gaylussit.* — Fällt bisweilen aus einer Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten kohlensauren Natrons etwas über 0° als weifses Pulver nieder, welches gewaschen und getrocknet wird. — Der Gaylussit stellt wasserhelle, stark glasglänzende, schiefe rhombische Säulen des 2 u. 1gliedrigen Systems dar. $u : u' = 70\frac{1}{2}°$, u. s. w.; spaltbar nach u und u'. CORDIER. Von doppelter Strahlenbrechung. G. BARRUEL. Von 1,928 bis 1,95 BOUSSINGAULT (2,921 BARRUEL) spec. Gew. Härter als Kalkspath. — Verknistert schwach beim Erhitzen, wird unter Verlust des Wassers undurchsichtig und schmilzt

vor dem Löthrohr rasch zu einer undurchsichtigen Kugel, welche, einmal gebildet, unschmelzbar ist (wegen Verlust von Kohlensäure, BERTHIER) und stark alkalisch schmeckt. Der gepulverte ungeglühte Gay-lussit löst sich sparsam in Wasser als Ganzes; der entwässerte zerfällt im Wasser in kohlensaures Natron, welches sich vollständig löst, und in zurückbleibenden kohlensauren Kalk. Salpetersäure löst das Mineral leicht unter Aufbrausen auf. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 31, 270; auch *Schw.* 47, 247; auch *Pogg.* 7, 97). Das künstliche Salz verwittert an trockner Luft, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr zu einer durchsichtigen Perle, die beim Erkalten zu weifsem Schmelz gesteht; bei längerm Blasen zieht sich das kohlensaure Natron in die Kohle und lässt den Kalk leuchtend zurück. BAUER (*Pogg.* 24, 367).

	Berechnung.		BOUSSINGAULT. natürl.	BAUER. künstl.
NaO, CO^2	53,2	35,89	35,02	36,2
CaO, CO^2	50	33,74	32,49	34,1
5 HO	45	30,37	32,49	29,5
	148,2	100,00	100,00	100,0

BARRUEL (*Ann. Chim. Phys.* 42, 313; auch *Schw.* 58, 361) fand im Gaylussit 14 Proc. kohlensaures Natron, 70 kohlensauren Kalk, 9,7 Wasser und 6 Proc. Unreinigkeiten; vielleicht analysirte er ein anderes Mineral, wofür auch das von ihm gefundene hohe spec. Gew. sprechen würde.

b. *1 At. kohlensaures Natron* auf *2 At. kohlensauren Kalk.* Verhält sich beim Zusammenschmelzen ganz wie a. BERTHIER.

c. *1 At. kohlensaures Natron* auf *3 At. kohlensauren Kalk.* — Das Gemenge erweicht sich beim Rothglühen nur, kocht aber dann auf und entwickelt Kohlensäure. BERTHIER.

Kohlensaures Natron auf Kohle vor dem Löthrohr vereinigt sich nicht mit ätzendem oder kohlensaurem Kalk, sondern zieht sich für sich in die Kohle. BERZELIUS.

B. Borax löst den Kalk leicht zu einem klaren Glase auf; den kohlensauren unter Brausen. Das Glas ist durchsichtig, wird beim stofsweisen Blasen trüb; bei grofsem Kalkgehalt gesteht es beim Erkalten zu einer eckigen krystallischen Masse. BERZELIUS.

C. *Metaphosphorsaures Natron* (wie es beim Schmelzen des phosphorsauren Natron-Ammoniaks bleibt) löst vor dem Löthrohr den *Kalk* reichlich auf, den kohlensauren mit Brausen. Das in der Hitze klare Glas wird beim Erkalten nur in dem Falle milchig, wenn es mit Kalk gesättigt war. BERZELIUS.

. Th. *Beinasche* gibt mit 3,8 Th. trocknem *kohlensauren Natron* in der Glühhitze ein flüssiges Gemisch, welches nach dem Erstarren weifsem feinkörnigen salinischen Marmor gleicht, und in der Weifsglühhitze unter Verminderung der Schmelzbarkeit Kohlensäure entwickelt. — Mit 1,9 Th. kohlensaurem Natron gibt sie in der Glühhitze einen weichen Teig, und mit noch weniger kohlensaurem Natron schmilzt sie nicht. BERTHIER.

D. *Schwefel-Calcium-Natrium.* — Beim Weifsglühen von 10 Th. trocknem schwefelsauren Natron mit 25 Th. krystallisirtem Gyps in einem Kohlentiegel erhält man, unter Verflüchtigung eines Theils des Schwefelnatriums, 14,15 Schwefelmetall, aus 26 Proc. Schwefelnatrium und 74

Schwefelcalcium bestehend (vielleicht blofs ein Gemenge der beiden). Rosenrothe, etwas perlglänzende, blasige Masse von körnigem Bruch. Verliert in stärkerer Weifsglühhitze noch mehr Schwefelnatrium und lässt eine dichte körnige Masse. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 245).

E. *Schwefelsaures Natron* mit *kohlensaurem Kalk*. — 1 At. schwefelsaures Natron mit 1 At. kohlensaurem Kalk, oder auch 1 At. kohlensaures Natron mit 1 At. schwefelsaurem Kalk schmilzt beim Rothglühen ruhig, ohne Gasentwicklung, und gibt beim Erkalten eine weifse, durchscheinende, dichte Masse von etwas krystallisch-körnigem Bruche. Bis zum Weifsglühen erhitzt, verliert dieselbe Kohlensäure und wird zu einem unschmelzbaren Gemenge von ätzendem Kalk und schwefelsaurem Natron. BERTHIER.

F. *Schwefelsaures Kalk-Natron*. — Findet sich als *Glauberit*. — Wasserhelle schiefe rhombische Säulen. Fig. 100, ungefähr; u : u' = 80° 8', i : Kante zwischen u und u' = 111° 13'; spaltbar nach u und u' und besonders nach i. Von 2,73 bis 2,8 spec. Gew. Schmilzt vor dem Löthrohr zur klaren Perle, die sich beim Erstarren trübt. Wird unter Wasser undurchsichtig. BROGNIART (*J. Min.* 23, 5). — Durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk zu gleichen Atomen erhält man eine durchscheinende, dem Chalcedon ähnliche Masse. BERTHIER.

G. *Kochsalz* mit *kohlensaurem Kalk* zu gleichen Atomen zusammengeschmolzen, liefert eine weifse, durchscheinende Masse von unebenem Bruche, welche, der Weifsglühhitze ausgesetzt, unschmelzbar wird. BERTHIER.

H. 100,8 Th. (1 At.) trockner *Borax* kommt mit 116,1 Th. *Flussspath* in der Weifsglühhitze in nicht ganz dünnen Fluss, und gibt eine dichte Masse von schuppigem Bruch. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 296).

I. 1 At. *schwefelsaures Natron* kommt mit 1 At. *Flussspath* in der Weifsglühhitze in dünnen Fluss, und gibt eine durchscheinende dichte Masse von krystallisch-körnigem Bruche. — Bei 2 At. Flussspath schmilzt das Gemenge etwas weniger gut, und gibt eine ähnliche, aber härtere Masse. BERTHIER.

K. 1 At. Kochsalz kommt mit 1 At. Flussspath bei anfangender Weifsglühhitze in dünnen Fluss, unter Aushauchen eines weifsen Nebels. Die Masse ist durchscheinend, dicht, von krystallisch-blättrigem Bruche. BERTHIER.

Calcium und Baryum.

A. *Kalk-Baryt*. — Gleiche Theile Kalk und Baryt vereinigten sich in der Hitze zu einem grünlichen Glase, das jedoch Kieselerde aus dem Tiegel aufgenommen hatte. GUYTON-MORVEAU.

B. *Kohlensaurer Kalk-Baryt*. — Findet sich als *Barytocalcit*. — Theils a. schiefe rhombische Säule, u : u = 106° 54'; i : u = 102° 54'; von 3,646 spec. Gew., BROOKE (*Ann. Phil.* 24, 114); theils b. gerade rhombische Säule, dem Arragonit analog, von 3,7 spec. Gew., also dimorph. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 6, 1; 10, 373).

	Berechnung.		CHILDREN.
BaO, CO^2	98,6	66,35	65,9
CaO, CO^2	50	33,65	33,6
$BaO, CO^2 + CaO, CO^2$	148,6	100,00	99,5

Das Fossil hält 2,3 bis 6,6 Proc. kohlensauren Strontian. JOHNSTON

C. *Schwefelsaurer Kalk-Baryt.* — Findet sich als *Dreelith.* — Kleine stumpfe Rhomboeder; *Fig.* 141, $r^3 : r^3 = 93$ bis 94°; spaltbar nach den r-Flächen. Spec. Gew. 3,3, etwas härter als Kalkspath. Ist: $2(BaO, SO^3) + CaO, SO^3$. Dufrenoy (*Ann. Chim. Phys.* 60, 102; auch *J. pr. Chem.* 7, 165).

D. 1 At. *Schwefelbaryum* gibt mit 1 At. *Flussspath* in der Weifsglühhitze einen weichen Teig, nach dem Erkalten braun, undurchsichtig, dicht, von körnigem Bruche. Dasselbe erhält man mit Schwerspath und Flussspath im Kohlentiegel. Berthier.

E. 1 At. *Schwerspath* schmilzt mit 1 At. *Flussspath* unvollkommen, und gibt eine blasige Masse von krystallisch-körnigem Bruche. — Bei 2 At. Schwerspath schmilzt das Gemisch vollkommen und gibt eine durchscheinende, dichte Masse, von schwach krystallischem Bruch. Berthier. — Schwefelsaurer Baryt vor dem Löthrohr auf der Kohle gibt mit Flussspath ein im geschmolzenen Zustande klares, nach dem Erkalten schmelzweifses Glas. Berzelius.

F. 1 At. *Chlorbaryum* schmilzt ziemlich leicht mit 1 oder 2 At. *Flussspath* zusammen, unter Aushauchen saurer Dämpfe. Undurchsichtiger Schmelz von splittrigem Bruche. Wasser zieht daraus Chlorbaryum, Flussspath lassend, aber Weingeist zieht aus dem gepulverten Schmelz viel Chlorcalcium, also muss Fluorbaryum gebildet sein. Berthier.

Calcium und Strontium.

A. *Kalk-Strontian.* — Gleiche Mengen beider Stoffe schmelzen zu einer weifsen, harten, blasigen Fritte zusammen, die einige Glas- und Schmelz-Körnchen enthält. Guyton-Morveau.

B. *Kohlensaurer Kalk-Strontian.* — Der *Emmonit* hält 82,7 Proc. kohlensauren Strontian auf 12,5 Proc. kohlensauren Kalk. Thomson (*J. pr. Chem.* 13, 234).

C. *Schwefelsaurer Strontian* schmilzt mit *Flussspath* vor dem Löthrohr auf der Kohle zu einem klaren Glase, welches beim Erkalten schmelzweifs wird. Berzelius.

Calcium und Calcium.

A. *Kohlensaurer Kalk* und *Chlorcalcium* zu gleichen Atomen schmelzen sehr leicht in der Rothglühhitze zusammen; in der Weifsglühhitze verliert das Gemisch Kohlensäure und erstarrt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 38, 253).

B. *Schwefelcalcium* mit *Chlorcalcium.* — 1 At. schwefelsaurer Kalk gibt, mit 1 At. Chlorcalcium im Kohlentiegel weifsgeglüht, einen halbflüssigen Teig, nach dem Erkalten schwarz, durchscheinend, von sehr krystallischem Bruche, schnell zerfliefsend. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 43, 303).

C. *Drittel-phosphorsaurer Kalk* mit *Chlorcalcium* oder *Fluorcalcium.* — Der Apatit ist bald *Chlorapatit* $= 3(3CaO, PO^5) + CaCl$, bald *Fluorapatit* $= 3(3CaO, PO^5) + CaF$, und gewöhnlich ein Gemisch aus beiden. H. Rose (*Pogg.* 9, 185). — Xsystem 6gliedrig. *Fig.* 135, 137, 138, 139, 140 u. a. $p : r = 157° 47' 32''$. Hauy. Spec. Gew. 3,225. Mohs.

Chlorapatit.			Fluorapatit.			H. Rose.
9 CaO	252	48,31	9 CaO	252	49,91	92,31
3 cPO⁵	214,2	41,07	3 cPO⁵	214,2	42,42	
CaCl	55,4	10,62	CaF	38,7	7,66	7,69
	521,6	100,00		504,9	100,00	100,00

D. *Schwefelcalcium* mit *Fluorcalcium*. — 1 At. schwefelsaurer Kalk mit 1 At. Flussspath im Kohlentiegel schmilzt gut und liefert eine weifse, wenig durchscheinende, blasige Masse von krystallisch-körnigem Bruche. Berthier.

E. *Schwefelsaurer Kalk* mit *Fluorcalcium*. — a. 1 At. schwefelsaurer Kalk auf 2 At. Flussspath: Schmilzt völlig; dichte Masse von unebenem, wenig krystallischen Bruch. — b. Zu gleichen Atomen: Schmilzt leichter; weifs, durchscheinend, besteht aus grofsen, sich durchkreuzenden Blättern, mit Räumen, die mit Krystallen besetzt sind. — c. 2 At. schwefelsaurer Kalk auf 1 At. Flussspath: Schmilzt völlig, doch minder leicht, als b. Weifse, wenig durchscheinende, dichte Masse, von glänzendem körnig-blättrigen Bruche. — d. 4 At. schwefelsaurer Kalk auf 1 At. Flussspath. Schmilzt sehr unvollkommen. Weifse, undurchsichtige, sehr blasige Masse von feinkörnigem Bruch. Berthier.

Vor dem Löthrohr geben 7 Th. Gyps mit 4 Th. Flussspath eine im geschmolzenen Zustande durchsichtige, nach dem Erkalten schmelzweifse Masse, die bei längerem Glühen, unter einigem Aufbrausen und Bildung blumenkohlartiger Auswüchse, Schwefelsäure und damit ihre Schmelzbarkeit verliert. Berzelius.

Fernere Verbindung des Calciums.

Mit Quecksilber.

SIEBENTES CAPITEL.

MAGNIUM.

Bergman de magnesia. *Opusc.* 1, 365.
Fourcroy. *Ann. Chim.* 2, 278.
Berzelius. *Gilb.* 40, 255; ferner *Schw.* 31, 258; auch *Ann. Chim. Phys.* 14, 370.

Magnesium, Talcium.

Geschichte. Die kohlensaure Bittererde oder *Magnesia alba* wurde zuerst im Anfange des 18ten Jahrhunderts von Rom aus als Arznei bekannt gemacht; Valentin 1707 und Slevogt 1709 fanden darauf diese Erde in der Salpetermutterlauge und im Bittersalze; Hoffmann, Black, Marggraf und Bergman zeigten ihre Verschiedenheiten von der Kalkerde, mit der sie anfangs verwechselt wurde; H. Davy erhielt aus derselben das Metall, was Bussy noch vollständiger gelang.

Vorkommen. Seltener, als das Calcium; im unorganischen Reiche als Bittererdehydrat, als kohlensaure, boraxsaure, phosphorsaure, schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Bittererde theils in fester Gestalt, theils in manchem Brunnenwasser, und Mineralwasser (mit Inbegriff der Salzsoolen) und im Meerwasser; in mehreren, aus kieselsaurer Bittererde und andern kieselsauren Salzen bestehenden, Steinen, wie im Sei-

fenstein, Meerschaum, Speckstein, Ophit, Iolith, Anorthit, Hornblende, Asbest, Talk, Augit, Chrysolith, und, in Verbindung mit Alaunerde, im Spinell und Zeilanit; im organischen Reiche vorzüglich als kohlensaure, phosphorsaure und organischsaure Bittererde.

Darstellung. 1. Man bringt in den zugeschmolzenen und herabgebogenen kürzern Theil einer 1 Centimeter weiten und 50 Centimeter langen Glasröhre 6 erbsengrofse Kugeln von Kalium, und in den längern horizontalen Stücke von Chlormagnium, durch kleine Porcellanstücke getrennt, um ihr Zusammenfliefsen zu hindern, erhitzt diesen Theil beinah bis zum Glühen, dann das Kalium bis zum Kochen. Die Kaliumdämpfe bewirken mit dem Chlormagnium heftiges Erglühen, welches sich nach und nach durch die Röhre fortpflanzt. Nach dem Erkalten zieht man aus der Masse durch ausgekochtes kaltes Wasser das Chlorkalium und unzersetzt gebliebene Chlormagnium, und wäscht die Kugeln von Magnium einigemal mit Wasser. Beim Uebergiefsen mit Wasser entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, von freiem Kalium herrührend; das sich hierbei bildende Kali fällt aus dem Chlormagnium ein wenig Bittererde-Hydrat, welches aber leicht fortzuschlämmen ist. Bussy (*J. Chim. med.* 6, 141; auch *Schw.* 59, 218; auch *Pogg.* 18, 140). — Liebig (*Pogg.* 19, 137) bringt in das zugeschmolzene Ende einer geraden Glasröhre von 3 bis 4 Linien Durchmesser 10 bis 20 erbsengrofse Kalium-Kugeln, darüber Chlormagnium in groben Stücken, erhitzt dieses über Kohlen bis zum anfangenden Schmelzen und lässt durch Neigung der Röhre das geschmolzene Kalium durch das Magnium laufen, wo die Zersetzung unter Feuerentwicklung erfolgt. Die durch Waschen der erkalteten Masse erhaltenen kleinen Kugeln vereinigt er zu einer gröfsern, indem er sie, mit Chlorkalium gemengt, in einem verschlossenen Schmelztiegel bis zum Schmelzpunct des Silbers erhitzt. — 2. Man leitet über, in einer Platinröhre glühende Bittererde Kaliumdämpfe, erhitzt den Rückstand gelinde mit Quecksilber, welches das Magnium löst, und von diesem durch Destillation getrennt wird. H. Davy. — 3. Man verfährt, wie bei der Darstellung des Baryums nach Weise 1); schwach befeuchtete Bittererde zersetzt sich minder gut, als schwach befeuchtete schwefelsaure Bittererde; das Quecksilber lässt sich vom erhaltenen Amalgam nicht vollständig abdestilliren, weil das Magnium in der Hitze auf das Glas einwirkt. H. Davy. Gay-Lussac u. Thénard gelang nicht die Darstellung des Amalgams auf galvanischem Wege. — 4. Füllt man Glasröhre a und Schale c (App. 8) mit gesättigter Kochsalzlösung und Glasröhre b mit gesättigter Chlormagniumlösung und leitet in a die positive, in b die negative Elektrode einer 20paarigen Batterie, so setzt sich aus dem Chlormagnium kein Metall an die Kathode ab, aufser wenn es in einer Silberschale bereitet ist und ein wenig Chlorsilber aufgenommen hat. Dann setzt sich unter kaum merklicher Entwicklung von Wasserstoffgas zuerst ein graues Gemisch von Silber und Magnium ab, hierauf reines Magnium in silberweifsen Oktaedern. Becquerel.

Eigenschaften. Silberweifs, lebhaft glänzend, sehr ductil, zu dünnen Blättchen schmiedbar; bei geringer Hitze schmelzend. Bussy. Hart, lässt sich hämmern und feilen. Liebig. Krystallisirt in Oktaedern. Becquerel.

Verbindungen des Magniums.

Magnium und Sauerstoff.

Bittererde. MgO.

Magniumoxyd, Bittersalzerde, Talkerde, Magnesia, gebrannte Magnesia, Magnesie, Oxyde de Magnesium, Magnesia usta s. calcinata.

Bildung. Das Metall hält sich an trockner Luft; an feuchter bedeckt es sich langsam und nur oberflächlich mit einer weifsen Rinde von Bittererde; in sehr kleinen Stücken an der Luft erhitzt, verbrennt es unter lebhaftem Funkensprühen zu Bittererde; gröfsere Stücke lassen sich schwierig vollständig verbrennen. Bussy. Die Verbrennung erfolgt bei der Temperatur, bei welcher Bouteillenglas weich wird, mit dem lebhaftesten Glanze; die Wandungen des Glases überziehen sich mit Bittererde, und der Theil, auf welchem das Metall lag, zeigt einen schwarzen Flecken, nicht durch Kochen mit Säuren zu entfernen, wahrscheinlich von Silicium herrührend. Liebig. — Ausgekochtes kaltes Wasser ist ohne Wirkung auf das Magnium; kochendes entwickelt einige Blasen Wasserstoffgas, säurehaltiges löst das Metall leicht unter Wasserstoffgasentwicklung. Bussy. Auch kochendes Wasser wirkt nicht ein; kalte verdünnte Essigsäure löst das Metall unter Wasserstoffgasentwicklung; Vitriolöl entwickelt damit schwefligsaures und kalte Salpetersäure Stickoxyd-Gas. Liebig.

Darstellung. Durch gelindes, aber anhaltendes Glühen der kohlensauren Bittererde.

Verunreinigungen. — 1. *Kohlensaure Bittererde.* Wenn nicht lange genug geglüht, oder die gut geglühte Erde lange Zeit der Luft ausgesetzt wurde. Die mit Wasser befeuchtete Erde zeigt dann beim Uebergiefsen mit concentrirter Salzsäure Aufbrausen. — 2. *Kalk.* Die Auflösung in Salzsäure, mit Ammoniak neutralisirt, trübt sich mit Kleesäure. — 3. *Schwere Metalloxyde*, wie *Manganoxyd.* Die Lösung in Salzsäure, mit Ammoniak übersättigt, gibt mit Hydrothionwasser einen Niederschlag. — 4. *Kieselerde.* Bleibt beim Auflösen in Salzsäure zurück. — 5. *Schwefelsaures* oder *salzsaures Kali* oder *Natron.* Von unzureichendem Auswaschen der kohlensauren Bittererde herrührend. Wasser, mit der Erde gekocht und filtrirt, zeigt die Reactionen der Schwefel- oder Salz-Säure und lässt beim Abdampfen einen Salzrückstand.

Eigenschaften. Feines, weifses, sehr voluminoses Pulver. Spec. Gew. 3,200 Karsten, 3,07 Richter, 2,3 Kirwan. — Schmilzt nur in den heftigsten Feuergraden, namentlich durch ein mit Sauerstoffgas unterhaltenes Feuer, oberflächlich zu einer porcellanglasurartigen Masse, Guyton-Morveau; sehr schwierig im Knallgasgebläse, unter blassrother Färbung der Flamme, zu einer Fritte, welche Glas gleich Diamant ritzt, Clarke (*Ann. Phil.* 17, 421); und im Kreise einer sehr mächtigen Volta'schen Säule. H. Davy. — Geruch- und geschmacklos. Verändert einige zarte Pflanzenfarben, z. B. nasses geröthetes Lackmuspapier, nach Art

der Alkalien. Nicht ätzend. Färbt sich, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und vor dem Läthrohr stark geglüht, rosenroth. Berzelius.

Berechnung.			Henry, Wollaston.	Gay-Lussac.	Berzelius.	Hisinger.	H. Davy
Mg	12	60	59,3	59,5	61,29	61,7	66
O	8	40	40,7	40,5	38,71	38,3	34
MgO	20	100	100,0	100,0	100,00	100,0	100

(MgO = 158,35 + 100 = 258,35. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Durch Kalium in der Weifsglühhitze. — 2. Durch galvanische Elektricität. H. Davy. — Setzt man mit Oel gemengte Bittererde dem Knallgasgebläse aus, so erhält man eine Schlacke, die an der Luft zu einem weifsen Pulver von Bittererde zerfällt. Clarke.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Bittererdehydrat.* — Findet sich natürlich. — Geglühte Bittererde erhitzt sich ein wenig mit Wasser. H. Davy. Ein augenblickliches Befeuchten mit kaltem oder kochendem Wasser reicht hin, um die Bittererde damit zu sättigen. Rees. — 1. Man befeuchtet Bittererde mit Wasser und trocknet sie im Wasserbade. Rees. — 2. Man fällt ein in Wasser aufgelöstes Bittererdesalz durch überschüssiges Kali oder Natron, und süfst den Niederschlag aus. — Das natürliche blättrig, dem 6gliedrigen Xsysteme angehörend (*Fig.* 135), von 2,336 spec. Gew. Brewster, weich, weifs, perlglänzend, durscheinend; das künstliche weifses Pulver, oder, wenn es bei 100° getrocknet ist, halbdurchsichtige, zusammenhängende, weiche, sehr spröde Masse. — Verliert sein Wasser noch unter der Glühhitze.

Berechnung.			Berzelius. *künstl.*	H. Davy. *künstl.*	Stromeyer. *natürl.*	Fyfe. *natürl.*	Bruce, Nuttal. *natürl.*	Rees. *künstl.*
MgO	20	69	69,4 bis 70,2	75	68,35	69,75	70	69,52
HO	9	31	30,6 » 29,8	25	30,90	30,25	30	30,48
Eisen- u. Manganoxydul					0,75			
MgO,HO	29	100	100,0 100,0	100	100,00	100,00	100	100,00

β. *Bittererde-Auflösung.* — Die Bittererde löst sich in 5142 Th. Wasser von 15,5° Fyfe, in 5800 Th. Wasser von 15° O. Henry (*J. Pharm.* 13, 2), in 7900 Kirwan, in 16000 Dalton kaltem Wasser und in 36000 Th. kochendem Wasser. Fyfe (*Edinb. Phil. J.* 5, 305). — Gegenwart von Kalk, schwefelsaurem Kalk oder schwefelsaurem Kali im Wasser hindert nicht die Lösung der Bittererde in demselben. O. Henry.

b. Mit den Säuren zu *Bittererdesalzen.* Die Bittererde hat zu den Säuren geringere Affinität, als die 6 feuerbeständigen Alkalien; sie neutralisirt die Säuren noch vollständig. Die Bittererdesalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie haben einen bitterlichen Geschmack, wenn sie in Wasser löslich sind. Sie verlieren beim Glühen ihre

Säure, wenn sie verdampfbar ist, die Schwefelsäure ausgenommen. Mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und vor dem Löthrohr stark geglüht, färben sie sich rosenroth, BERZELIUS, phosphorsaure Bittererde färbt sich dabei violett. WITTSTEIN. — Alle nicht in Wasser lösliche Bittererdesalze, z. B. kohlen-, borax-, phosphor- und arsen-saure Bittererde, nur nicht die geglühte metaphosphorsaure Bittererde, lösen sich in Salzsäure. — Die in Wasser aufgelösten Bittererdesalze werden durch Kali und Natron schon in der Kälte in voluminosen Flocken des Bittererdehydrats vollständig gefällt. Der Niederschlag verschwindet bei Zusatz von schwefel-, salz-, salpeter- oder bernsteinsaurem Ammoniak; auch durch kohlensaures, doch setzt letztere Lösung nach einiger Zeit Krystalle ab. WITTSTEIN. — Wenig Ammoniak trübt nicht die neutralen Bittererdesalze; mehr Ammoniak fällt Bittererdehydrat (nach BERZELIUS in Verbindung mit sehr wenig Säure); aber auch ein grofser Ueberschuss von Ammoniak fällt höchstens die Hälfte der Bittererde, FOURCROY (*Crell Ann.* 1792, 1, 451), denn das gebildete Ammoniaksalz vereinigt sich mit dem noch unzersetzten Bittererdesalz zu einem Doppelsalze, welches weder durch Ammoniak, noch durch Bittererde eine weitere Zersetzung erleidet. vgl. (I, 128) und (*Schema* 95). Daher schlägt auch überschüssiges Ammoniak aus einem mit viel Salmiak oder mit viel freier Säure versetzten Bittererdesalze gar nichts nieder, und die Trübung, welche Ammoniak in einem Bittererdesalze bewirkte, verschwindet wieder völlig bei Zusatz von Salmiak. Eine Bittersalzlösung, welche 1 Th. Bittererde auf 4000 *Th.* Wasser hält, trübt sich noch mit Ammoniak nach einigen *Augenblicken.* HARTING. — Anderthalb-kohlensaures Ammoniak fällt die Bittererde in einigen bis 24 Stunden; um so schneller und vollständiger, je concentrirter die Lösung und in je gröfserer Menge es angewandt wird; und zwar ist der durch wenig kohlensaures Ammoniak erhaltene Niederschlag kohlensaure Bittererde, der durch Ueberschuss desselben erhaltene kohlensaures Bittererde-Ammoniak. GUIBOURT (*J. Chim. med.* 1, 418). 1 Th. anderthalb-kohlensaures Ammoniak fällt aus 2 Th. Bittersalz die Hälfte der Bittererde, und zwar als kohlensaure; 2 Th. anderthalb-kohlensaures Ammoniak fällen aus 1 Th. Bittersalz sämmtliche Bittererde, und zwar als kohlensaures Bittererde-Ammoniak; dieses ist in Wasser, nicht in wässrigem kohlensauren Ammoniak löslich, und löst sich daher auch in der überstehenden Flüssigkeit in einigen Tagen wieder, wenn diese an der Luft ihr kohlensaures Ammoniak verliert. GUIBOURT. Nach PFAFF fällt anderthalb-kohlensaures Ammoniak die meiste Bittererde, aber nicht alle; nach LONGCHAMP erst am zweiten Tage ein wenig; nach J. DULONG (*J. Pharm.* 11, 406) bewirkt es bei verdünntem Zustande die Fällung viel langsamer, als bei concentrirtem. Einfach-kohlensaures Kali und Natron schlagen aus neutralen Bittererdesalzen in der Kälte nur wenig basisch-kohlensaure Bittererde nieder, sowohl im Ueberschuss des Bittererdesalzes, als des kohlensauren Alkali's wieder löslich, H. ROSE (*Pogg.* 34, 157), während der andere Theil derselben als saures Salz gelöst bleibt; in der Hitze fast alle; jedoch bleibt auch hier nach LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 12, 255; auch *Gilb.* 66, 24)

um so mehr gelöst, je mehr kohlensaures, schwefelsaures, salzsaures oder salpetersaures Kali oder Natron die Flüssigkeit enthält, so wie auch beim Erkalten derselben die Menge des Niederschlags wieder abnimmt. Der Niederschlag löst sich leicht in Salmiak, und entsteht daher nicht, wenn das Bittererdesalz mit Salmiak versetzt ist, aufser beim Kochen. — Anderthalb-kohlensaures Natron fällt die hinreichend verdünnten Bittererdesalze nicht in der Kälte, Schindler (*Mag. Pharm.* 33, 29); es gibt mit Bittersalzlösung erst nach 2 Tagen einen Niederschlag. Boussingault. — Zweifach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron bewirken blofs beim Erhitzen Fällung. In der Kälte bleibt die gebildete zweifach-kohlensaure Bittererde in dem entstandenen Alkalisalz gelöst; beim Erhitzen verliert sie Kohlensäure. — Borax fällt die Bittererdesalze blofs in der Wärme. — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron gibt in der Kälte blofs mit den concentrirten Lösungen einen Niederschlag; bei gröfserer Verdünnung erst in der Hitze, ohne dass er beim Erkalten wieder verschwindet. — Fügt man zu dem Gemisch eines verdünnten Bittererdesalzes mit phosphorsaurem Natron ätzendes oder kohlensaures Ammoniak, oder zu dem Gemisch von Bittererdesalz mit Salmiak und Ammoniak phosphorsaures Ammoniak oder Natron, so wird die Bittererde sehr vollständig gefällt, als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches sich nach Wollaston besonders an die Stellen des Glasgefäfses krystallisch-körnig anlegt, welche man mit einem Glasstabe gestrichen hat. Eine Bittersalzlösung, die nur $^1/_{100000}$ Bittererde hält, gibt mit phosphorsaurem Ammoniak, welches mit Ammoniak versetzt ist, nach 24 Stunden noch einen Niederschlag, wenn letzteres Gemisch sehr concentrirt ist, und in gleicher Menge zugefügt wird; ist es aber verdünnt und wird in kleiner Menge zugefügt, so zeigt es nicht $^1/_{1000}$ Bittererde an. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 50). — Einfach-scheelsaures Natron fällt nur die sehr concentrirte Lösung eines Bittererdesalzes; die verdünntere bleibt auch bei Zusatz von Ammoniak klar. Anthon. — Kleesäure und zweifach-kleesaures Kali gibt auch mit verdünnten Bittererdesalzen bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, wenn sie weder freie Säure, noch Salmiak enthalten, und wenn die Menge der Kleesäure oder des Sauerkleesalzes nicht zu viel beträgt. Im entgegengesetzten Falle behält das vorhandene oder sich bildende Ammoniaksalz die kleesaure Bittererde gelöst. H. Rose. — Einfach-Cyan-Eisenkalium gibt nach einiger Zeit einen starken weifsen Niederschlag. H. Rose. — Die Bittererdesalze werden nicht gefällt durch Schwefelsäure und ihre Salze, durch Ueberchlorsäure, Kieselflusssäure, Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, kohlensauren Kalk, Fuchs, und Anderthalb-Cyan-Eisenkalium. — Die Bittererde bildet Doppelsalze mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk u. s. w.

c. Mit einigen Erden zu Steinen und geschmolzenen Massen. — d. Mit einigen Stoffen des organischen Reichs.

Magnium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Bittererde. — Die Bittererde zieht aus der Luft sehr langsam Kohlensäure an. — a. *Zweidrittel.* — Man fällt Bittersalz durch sehr vorwaltendes kohlensaures Natron, kocht nur so lange, bis man mit dem Mikroskop wahrnimmt, dass der Niederschlag aus dem flockigen in den feinkörnigen Zustand überzugehen beginnt, wäscht ihn aus, kocht ihn stark mit Wasser, giefst dieses ab, und kocht ihn so noch 2mal mit frischen Wassermengen. — Kleine Körner, denen wenig flockige Masse beigemengt ist. Fritzsche (*Pogg.* 37, 310). Der Niederschlag konnte kohlensaures Natron enthalten. Berzelius (*Jahresber.* 17, 158).

	Berechnung.		Fritzsche.
3MgO	60	45,80	47,23
$2CO^2$	44	33,59	32,67
3HO	27	20,61	20,10
$3MgO,2CO^2+3Aq$	131	100,00	100,00 = $MgO,HO+2(MgO,CO^2+2Aq)$.

b. *Dreiviertel.* — Findet sich als *Hydromagnesit.* — 1. Man fällt schwefelsaure Bittererde in der Hitze durch überschüssiges kohlensaures Kali, und kocht den Niederschlag so lange mit immer neuen Mengen Wassers aus, als dieses noch saure kohlensaure Bittererde auflöst. Berzelius. — 2. Man fällt aus einer concentrirten Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure durch Kochen die kohlensaure Bittererde und kocht den Niederschlag noch 2mal mit frischen Wassermengen aus. Fritzsche. — Die *natürliche* ist kreideartig, die künstliche ein weifses Pulver. — Löst sich nach Fyfe in 2493 Th. kaltem, in 9000 kochendem Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch. Pleischl. Ist in der Kälte löslich in wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, und in wässrigem schwefel-, salz- und salpeter-sauren Kali, und wahrscheinlich noch andern Salzen. Beim Erhitzen der Flüssigkeit fällt es nur zum Theil nieder, beim Erkalten löst es sich wieder auf. Longchamp. Löst sich leicht in schwefel-, salz-, salpeter- oder bernsteinsaurem Ammoniak; auch in kohlensaurem, aber diese Lösung setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. Wittstein.

	Berechnung.		Berzelius. *künstl.*	Trolle-Wachtmeister. *natürl.*	Kobell. *natürl.*
4MgO	80	43,96	44,58	42,41	43,96
$3CO^2$	66	36,26	35,70	36,82	36,00
4HO	36	19,78	19,72	18,53	19,68
Kieselerde, Eisenoxyd u. s. w.				2,24	0,36
$4MgO,3CO^2+4Aq$	182	100,00	100,00	100,00	100,00

Auch zu betrachten als $MgO,HO + 3(MgO,CO^2 + Aq)$.

c. *Vierfünftel.* — 1. Man kocht die Krystalle der fünffach-gewässerten einfach-kohlensauren Bittererde mit Wasser. Um die Verbindung frei von aller dreifach-gewässerter einfach-kohlensaurer Bittererde zu erhalten, ist es am besten, die Krystalle anhaltend mit Ammoniak-haltendem Wasser zu kochen, unter öfterm Ersetzen des Ammoniaks. — 2. Man kocht anhaltend eine

concentrirte Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure. — Weifses körniges Pulver. Die Körner zeigen sich unter dem Mikroskop aus concentrischen Schichten einer strahligen Masse zusammengesetzt. FRITZSCHE.

	Berechnung.		FRITZSCHE.	BERZELIUS, nach 2)	
5MgO	100	42,92	42,10	42,8 bis	43,2
$4CO^2$	88	37,76	36,22	36,5 »	36,4
5HO	45	19,32	21,68	20,7 »	20,4
$5MgO,4CO^2+5Aq$	233	100,00	100,00	100,0	100,0

Lässt sich betrachten als $MgO,HO + 4(MgO,CO^2 + Aq)$.

Magnesia alba.

Wird im Grofsen durch Fällen der schwefel-, salz- oder salpetersauren Bittererde durch kohlensaures Kali oder Natron dargestellt. Hierzu dient eine Auflösung von Bittersalz, so wie einige Mineralwasser (Bitterwasser) und die Mutterlauge des Seewassers, mancher Salzsoolen und manchen Salpeters; doch halten diese meistens zugleich Kalk, der zuvor durch schwefelsaures Kali oder Natron zu fällen ist. — Nach DURAND (*Ann. Chim. Phys.* 54, 312; auch *Ann. Pharm.* 10, 140) mischt man in einer, durch Dampf heizbaren, hölzernen Kufe die Lösung von 100 Th. Bittersalz in 100 Th. Wasser mit einer Lösung von 125 Th. 10fach-gewässertem kohlensauren Natron rasch durcheinander, erwärmt auf 80°, um die Kohlensäure zu verjagen, welche Bittererde gelöst erhalten würde, decanthirt die Flüssigkeit vom Niederschlage, wäscht diesen 3mal mit kalkfreiem lauen Wasser durch Subsidiren und Decanthiren, lässt ihn auf grofsen Leinwandfiltern 24 bis 48 Stunden lang abtröpfeln, füllt mit der feuchten Masse 4eckige Kasten ohne Boden, welche auf einer Platte von Gyps oder Backstein stehen, durch welche das Wasser schnell eingesogen wird, stürzt die Kasten nach einiger Zeit um, dass auch der obere Theil entwässert werde, und trocknet die erhaltenen Stücke in geheizten Kammern.

Die Magnesia alba ist nach BERZELIUS gewässerte dreiviertel-kohlensaure Bittererde, der noch um so mehr gewässerte einfach-saure beigemengt bleibt, je weniger man die Flüssigkeit nach der Fällung kochte. — Nach FRITZSCHE besteht sie ganz oder gröfstentheils aus vierfünftel-kohlensaurer Bittererde. Auf die Beschaffenheit der Magnesia alba fliefsen folgende Umstände ein: 1. Verhältniss des Fällungsmittels. Bei Ueberschuss von kohlensaurem Natron hält der Niederschlag etwas von diesem und ist dichter, bei Ueberschuss von schwefel- oder salz-saurer Bittererde hält er etwas Schwefelsäure oder Salzsäure und ist lockerer; kohlensaures Kali kann im Ueberschuss angewandt werden. BERZELIUS. Der Niederschlag wird bei überschüssigen kohlensauren Alkalien nicht so leicht körnig, wie bei überschüssigem Bittersalz. FRITZSCHE. [Bei DURAND's Methode waltet das kohlensaure Natron etwas vor.] — Verdünnung. Je verdünnter die 2 Lösungen, desto lockerer ist der Niederschlag und desto mehr einfach-saures Salz hält er. BERZELIUS. [DURAND wendet im Gegentheil concentrirte Lösungen an.] — Temperatur: Bei der Fällung in der Kälte hält der Niederschlag am meisten gewässertes einfach-saures Salz; zugleich bleibt, weil sich dieses beim Einwirken des Wassers in basisches und sich lösendes saures Salz zersetzt, viel Bittererde aufgelöst. Durch Erhitzen wird aus dieser Lösung die Kohlensäure verflüchtigt, und die meiste Bittererde gefällt; zugleich wird das übrige einfach-saure Salz im Niederschlage in sich entwickelnde Kohlensäure und in basisches Salz zersetzt. Bei längerem Kochen des Gemisches geht der Niederschlag in $^3/_4$-kohlensaures Salz über. Das kalt gefällte Salz ist am lockersten. BERZELIUS. Bei mäfsigem Erhitzen, wie dieses gebräuchlich ist, wird der Niederschlag zu $^4/_5$-saurem Salz; diesem kann sich jedoch bei fortgesetztem Kochen immer mehr $^3/_4$- und $^2/_3$-saures

Salz beimengen. FRITZSCHE. — Durch Gefrierenlassen des noch feuchten Niederschlags macht man ihn am lockersten. BERZELIUS. — Die Magnesia alba, mit Wasser angerührt, reagirt schwach alkalisch. PLEISCHL. Sie löst sich leicht in Salmiakwasser; nach dem Erhitzen auf 100° schwieriger; die concentrirte Lösung reagirt alkalisch, trübt sich nicht an der Luft oder beim Kochen, wird durch Kali gefällt und entwickelt mit Säuren viel Kohlensäure. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 7, 455).

Käufliche Magnesia alba.

	KIRWAN.	BERGMAN.	BUTINI.	DALTON. bei 100° getr.	KLAPROTH.	FOURCROY
MgO	45	45	43	43	40	40
CO^2	34	25	36	40	33	48
HO	21	30	21	17	27	12
	100	100	100	100	100	100

Im Kleinen bereitete. k = kalt gefällt, h = heifs gefällt; B = mit Ueberschuss des Bittererdesalzes, Alk. = mit Ueberschuss des kohlensauren Kali's.

	BUCHOLZ h	k	BERZELIUS h, B	h, Alk.	k, B
MgO	42	33	42,24	43,16	36,40
CO^2	35	32	37,00	36,47	30,25
HO	23	35	20,76	20,37	33,35
	100	100	100,00	100,00	100,00

d. *Einfach.* — Findet sich natürlich als *Magnesit.* — Krystallsystem des Magnesits 3 u. 3gliedrig; stumpfes Rhomboeder. *Fig.* 141; $r^5 : r^5 = 107° 25'$; $r^1 : r^5$ oder $r^5 = 72° 35'$. Spec. Gew. 3,056 MOHS. — Lässt sich als ein Krystallpulver erhalten, welches unter dem Mikroskop die Arragonitform zeigt, wenn man die Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure in der Hitze zur Trockne abdampft. H. ROSE (*Pogg.* 42, 366). Der gepulverte Magnesit, mit Wasser befeuchtet, wirkt alkalisch auf Lackmus und Veilchen. PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. v. W.* 5, 59).

Magnesit.			KLAPROTH.	STROMEYER.
MgO	20	47,62	48	47,64
CO^2	22	52,38	49	50,75
Wasser u. a. Unreinigkeiten			3	1,61
MgO, CO^2	42	100,00	100	100,00

α. *Dreifach-gewässerte einfach-kohlensaure Bittererde.* — 1. Man lässt die Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure an der Luft verdunsten, BERZELIUS, oder erhält sie längere Zeit bei 50°. FRITZSCHE. — 2. Man setzt die Tafeln des fünffach-gewässerten Salzes in einer Glasröhre dem Sonnenlichte aus, in welchem es 2 At. Wasser verliert. — 3. Man erhitzt sie unter Wasser anhaltend auf 50°, oder kocht sie mit Wasser nur so lange, bis sie undurchsichtig werden und Kohlensäure zu entwickeln beginnen, und überlässt sie dann in der Kälte sich selbst, wo sie in 1 bis 3 Tagen in ein Haufwerk von Krystallen des dreifach-gewässerten Salzes übergehen. Auch das Wasser, mit welchem man die Tafeln nicht bis zum Kochen, aber bis zur anfangenden Austreibung der Kohlensäure erhitzt, liefert, sofern es einen Theil löst, beim Erkalten Krystalle des Salzes. FRITZSCHE. — 4. Man

stellt ein wässriges Gemisch hin von schwefelsaurer Bittererde mit zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron. FOURCROY, V. ROSE. Auch der Niederschlag, welchen einfach-kohlensaures Natron mit Bittersalz erzeugt, verwandelt sich zwischen 0 und +10° in einigen Tagen in die Krystalle des dreifach-gewässerten Salzes. FRITZSCHE, SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 596). — Auch das anfangs klare Gemisch von Bittersalz und anderthalb-kohlensaurem Natron gibt nach 2 Tagen dieses Salz als krystallischen Bodensatz. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, 285). — Zu Büscheln vereinigte kleine Nadeln; luftbeständig, FRITZSCHE, in trockner Luft verwitternd, BERZELIUS; hart, von schwach alkalischem Geschmack, Veilchensaft grünend. SOUBEIRAN. — Verliert bei gelindem Glühen seine Säure nebst dem Wasser. — Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser (nach FOURCROY in 48 Th.); die Lösung entwickelt beim Kochen Kohlensäure und lässt Magnesia alba fallen. SOUBEIRAN. Die Lösung in kaltem Wasser erfolgt unter Bildung eines sauren Salzes, während $^{3}/_{4}$-saures ungelöst bleibt; kochendes Wasser löst nichts auf, entwickelt Kohlensäure und lässt $^{3}/_{4}$-saures Salz. BERZELIUS. Kochendes Wasser ist ohne zersetzende Wirkung. FRITZSCHE (*Pogg.* 37, 304).

	Krystallisirt.		SOUBEIRAN.	BERZELIUS.	BUCHOLZ, W. HENRY, BOUSSINGAULT.
MgO	20	28,99	29,58	29,6	30
CO^2	22	31,88	31,50	31,5	30
3 HO	27	39,13	38,92	38,9	40
MgO,CO^2+3Aq	69	100,00	100,00	100,0	100

β. *Fünffach-gewässerte.* — Eine concentrirte Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure im leicht bedeckten Gefäfse des Winters hingestellt, setzt um so weniger Krystalle von 3fach- und um so mehr von 5fach-gewässertem Salz ab, je niederer die Temperatur. — Durchsichtige tafelförmige Krystalle. FRITZSCHE. Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 116; i : u oder u' = 102°; i : *a* = 120° 30'; u : u' = 86° 30'; u : t = 133° 15'; u : m = 136° 45'. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 375). — Die Krystalle verlieren an der Luft sehr langsam 2 At. Wasser und werden undurchsichtig; schneller im Sonnenlicht; unter heifsem Wasser, schon bei 50° werden sie undurchsichtig, zu Salz d, *α*, unter Entwicklung von Kohlensäure; kocht man so lange, als diese stattfindet, so verwandeln sich die Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form in eine weifse lockere Masse von $^{4}/_{5}$-saurem Salz, oft noch mit Krystallen von d, *α* gemengt. FRITZSCHE.

	Krystallisirt.		FRITZSCHE.
MgO	20	22,99	23,70
CO^2	22	25,29	25,39
5 HO	45	51,72	50,91
MgO,CO^2+5Aq	87	100,00	100,00

e. *Zweifach.* — Magnesia alba, mit wässriger Kohlensäure geschüttelt, bildet eine bitterlich schmeckende, alkalisch reagirende Lösung. Berthollet (*N. Gehl.* 3, 263). Auch bei grofsem Ueberschuss von Kohlensäure, so wie auch nach dem Kochen, wirkt die Lösung alkalisch auf Fernambuk, Curcuma und Rhabarber, Pfaff (*Schw.* 35, 428); auch bläut sie geröthetes Lackmus, Pleischl, Gm.; nach Berthollet grünt sie Veilchen, röthet dagegen Lackmus. — Die gesättigte Lösung hält genau 2mal so viel Kohlensäure, als das einfach-saure Salz. Soubeiran. — Sie trübt sich bei 75° und klärt sich in der Kälte wieder, Berthollet; sie setzt beim Erhitzen, schon bis 50°, dreifach-gewässertes einfach-saures Salz ab, Berzelius, Fritzsche; dessgl. beim Abdampfen im Vacuum, wobei die Hälfte der Kohlensäure entweicht. Soubeiran (*J. Pharm.* 13, 598).

Magnium und Boron.

Boraxsaure Bittererde.

a. *Drittel.* — 1. Man fällt kochende Bittersalzlösung durch kochende Boraxlösung, und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. — 2. Man kocht die Lösung des boraxsauren Bittererde-Natrons in kaltem Wasser. Wöhler. Man kocht längere Zeit, filtrirt heifs, wäscht den auf dem Filter bleibenden Niederschlag mit kaltem Wasser, weil kochendes einen Theil der Säure entziehen würde, und trocknet ihn in der Evaporationsglocke über Vitriolöl. Rammelsberg (*Pogg.* 49, 445). — Im frischgefällten Zustande gallertartig, nach dem Trocknen weifs, erdig. Wöhler. — Das Salz löst sich ein wenig in kaltem Wasser; die Lösung reagirt alkalisch, trübt sich beim Kochen und lässt beim Verdunsten einen durchsichtigen Firniss. Durch längeres Kochen mit viel Wasser oder Waschen mit kochendem Wasser wird dem Salze wenigstens ein Theil der Boraxsäure entzogen; der Rückstand trocknet zu einer weifsen Masse ein, nicht in kaltem Wasser löslich, an der Luft Kohlensäure anziehend. Wöhler (*Pogg.* 28, 525).

	Geglüht.		Rammelsberg.		Gewässert.		Rammelsberg.
3MgO	60	63,29	61,84	3MgO	60	34,13	32,42
BO^3	34,8	36,71	38,16	BO^3	34,8	19,80	20,62
				9HO	81	46,07	46,96
3MgO,BO^3	94,8	100,00	100,00	+9Aq	175,8	100,00	100,00

b. *Einfach?* — Ein wässriges Gemisch aus Bittersalz und Borax (bis zur Trübung erhitzt und durch Abkühlen wieder geklärt), einige Monate zum Theil unter 0° hingestellt, liefert zu Büscheln vereinigte, wasserhelle, lange, feine Krystallnadeln. Dieselben werden beim Erhitzen milchweifs und zerfallen bei völliger Entwässerung; lösen sich nicht in kaltem oder kochendem Wasser, aber leicht in Salzsäure; aus der Lösung in warmer concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten Boraxsäure, aus der in ver-

dünnter fällt Ammoniak das Salz wieder in feinen Nadeln. — Die Krystalle halten **16,67** Bittererde, **25,00** Boraxsäure und **58,33** Wasser. WÖHLER.

c. *Vierdrittel.* — Findet sich als *Boracit.* — Wasserhelle Würfel nebst Dodekaeder-Flächen und Tetraeder-Flächen (*Fig.* 17). Spec. Gew. **2,955** RAMMELSBERG; härter als Feldspath. — Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle schwierig zu einer klaren gelblichen Perle, die beim Erkalten zu einer krystallischen, schmelzweifsen, mit Nadeln bedeckten Masse erstarrt. BERZELIUS. Nicht in Wasser, langsam in Säuren löslich.

	Boracit.		ARFVEDSON.	RAMMELSBERG.	STROMEYER.	PFAFF.
3MgO	60	30,12	30,3	30,75	33	36,3
$4BO^3$	139,2	69,88	69,7	69,25	67	63,7
$3MgO,4BO^3$	199,2	100,00	100,0	100,00	100	100,0

Lässt sich betrachten als $2MgO,BO^3+MgO,2BO^3$. BERZELIUS.

d. *Dreifach.* — Man kocht überschüssiges Bittererdehydrat oder Magnesia alba mit Boraxsäure und Wasser, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — Körnige Krystalle, WÖHLER, Krystallrinden, RAMMELSBERG. — Reagirt alkalisch. Verliert beim Glühen Wasser mit etwas Boraxsäure und lässt eine geschmolzene schwammige Masse. Theilt kochendem Wasser reine Boraxsäure mit, während Bittererdehydrat zu bleiben scheint. Löst sich in kaltem Wasser langsam, aber ziemlich reichlich; die Lösung trübt sich *nicht* beim Kochen und wird blofs in concentrirtem Zustande durch Ammoniak gefällt. WÖHLER (*Pogg.* 28, 527). Löst sich in **75** Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
MgO	20	10,62	10,79
$3BO^3$	104,4	55,41	53,54
8HO	64	33,97	35,67
$MgO,3BO^3+8Aq$	188,4	100,00	100,00

e. *Sechsfach.* — Bildet sich bisweilen bei der Bereitung von d mit Magnesia alba, neben d, als ein körniges Pulver. Sintert beim Glühen zu einer porcellanartigen Masse zusammen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 49, 445). Sechsfach-boraxsaures Kali fällt nicht die Bittererdesalze. LAURENT.

	Berechnung.		RAMMELSBERG.
MgO	20	5,12	5,585
$6BO^3$	208,8	53,43	54,184
18HO	162	41,45	40,231
$MgO,6BO^3+18Aq$	390,8	100,00	100,000

Magnium und Phosphor.

A. *Unterphosphorigsaure Bittererde.* — Man kocht unterphosphorigsauren Kalk längere Zeit mit kleesaurer Bittererde und Wasser, und dampft das Filtrat ab. — Grofse

regelmäfsige Oktaeder, ziemlich hart. — Sie verwittern in trockner Luft. Geben im Feuer viel Wasser nebst leichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas und lassen einen röthlichen Rückstand. Die Krystalle, mit Salpetersäure digerirt und abgedampft, lassen 69,11 Proc. einfach-phosphorsaure Bittererde. H. ROSE (*Pogg.* 12, 85).

	Krystallisirt.		H. ROSE.
MgO	20	15,22	15,48
PO	39,4	29,99	29,60
8 HO	72	54,79	54,92
MgO,2HO,PO + 6Aq	131,4	100,00	100,00

B. *Phosphorigsaure Bittererde.* — Bittersalz wird durch phosphorigsaures Ammoniak nicht gefällt. — Man kocht Magnesia alba mit sehr verdünnter phosphoriger Säure und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. — Krystallrinde. — Liefert, in einer Retorte geglüht, neben viel Wasser, anfangs ziemlich reines, später Phosphor-haltendes Wasserstoffgas, zeigt bei seiner Umwandlung in phosphorsaures Salz eine lebhafte Feuererscheinung, und lässt 45,9 Proc. phosphorsaure Bittererde, durch Phosphoroxyd geröthet. — Löst sich schwierig in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 9, 28).

C. *Gewöhnlich phosphorsaure Bittererde.* — a. *Drittel.* — Findet sich in kleiner Menge in Pflanzen, wie Getraidesamen, und in Thierkörpern, wie Knochen, Blasensteinen und Bezoaren. — Man fällt Bittersalz durch drittel-phosphorsaures Natron. — Der bei 100° getrocknete Niederschlag hält noch 5 At. Wasser. Auch nach dem Weifsglühen (wodurch ein klares Glas entsteht) ist das Salz leicht in Säuren löslich. GRAHAM.

	Geglüht.			Bei 100° getrocknet.	
3 MgO	60	45,66	3 MgO	60	34,01
cPO^5	71,4	54,34	cPO^5	71,4	40,48
			5 HO	45	25,51
3MgO,cPO^5	131,4	100,00	+ 5Aq	176,4	100,00

b. *Halb.* — 1. Eine Lösung von 2 Th. Bittersalz in 32 Th. Wasser, mit einer Lösung von 3 Th. gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron in 32 Th. Wasser gemischt, setzt in 24 Stunden das Salz in Nadeln ab. FOURCROY, RIFFAULT, GRAHAM. — 2. Die Lösung von Bittererde in Phosphorsäure, BERGMAN, oder das Gemisch von essigsaurer Bittererde mit Phosphorsäure, BERZELIUS, langsam verdunstet, liefert ebenfalls Krystalle. — Kleine 6seitige Säulen und Nadeln, von schwach kühlendem und süfslichen Geschmack. FOURCROY. — Die Krystalle verwittern schnell an der Luft. Bei 100° verlieren sie 8 At. Wasser; bei 176° noch 6 At. weiter; bei stärkerer Hitze das 15te Atom, welches als Basis fungirte. Der Rückstand, stark rothgeglüht [halb-pyrophosphorsaure Bittererde?], zeigt sich in Säuren unlöslich. GRAHAM. Nach stärkerm Glühen bleibt ein

durchsichtiges Glas. Fourcroy. — Bei mehrtägigem Zusammenstellen mit kaltem Wasser löst sich 1 Th. krystallisirtes Salz in 322 Th. kaltem Wasser; die Lösung trübt sich bei 49°, und erscheint bei 100° milchig durch Abscheidung eines Theils des Salzes im unveränderten, jedoch sehr voluminosen, nicht krystallischen Zustande; so dass die kochende Lösung blofs noch 1 Th. Salz auf 498 Th. Wasser hält. Beim Erkalten löst sich ein Theil des gefällten Salzes langsam wieder auf. Graham. Nach Riffault (*Ann. Chim. Phys.* 19, 90) zersetzt kochendes Wasser das Salz in ein sich lösendes saureres und in ein zurückbleibendes basischeres. In Wasser, welches eine Spur Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Klee- oder Essig-Säure hält, ist das Salz viel löslicher, und diese Lösung trübt sich nicht beim Kochen. Graham (*Phil. Mag. Ann.* 2, 20; ferner *Ann Pharm.* 29, 24).

Ohne Krystallwasser.			Krystallisirt, nach Graham.			Riffault.
2MgO	40	33,21	2MgO	40	16,23	46,98
cPO^5	71,4	59,30	cPO^5	71,4	28,98	
HO	9	7,49	HO	9	3,65	53,02
			14Aq	126	51,14	
$2MgO,HO,cPO^5$	120,4	100,00	+14Aq	246,4	100,00	100,00

D. *Halb-pyrophosphorsaure Bittererde.* — Bleibt nach dem Schmelzen des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks als durchsichtiges Glas. Halb-pyrophosphorsaures Natron fällt aus Bittersalz erst bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak halb-pyrophosphorsaure Bittererde, nur eine Spur Ammoniak haltend, in überschüssigem kohlensauren Ammoniak ziemlich leicht löslich. Wach (*Schw.* 59, 297).

E. *Metaphosphorsaure Bittererde.* — Metaphosphorsaures Natron gibt mit essigsaurer, nicht mit schwefelsaurer Bittererde einen weichen klebrigen Niederschlag. Graham.

Magnium und Schwefel.

A. *Schwefel-Magnium.* — Das Magnium lässt sich nicht mit dem Schwefel zusammenschmelzen. Liebig. — 100 Th. entwässertes Bittersalz, im Kohlentiegel weifs geglüht, lassen 39,5 Th. zerreiblichen weifsen Rückstand, welcher in 100 Th. 78,0 Bittererde, 7,2 Magnium und 12,0 Schwefel enthält, und als ein Gemenge von Bittererde und Schwefelmagnium zu betrachten ist. Kochendes Wasser nimmt hieraus [Zweifach-]Hydrothion-Bittererde auf, und lässt Bittererde zurück. Mit Kohle gemengtes Bittersalz liefert beim Glühen sehr wenig Schwefelmagnium, fast blofs Bittererde. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 236).

Gewässertes Schwefelmagnium, oder *Einfach-Hydrothion-Bittererde.* — Fällt nieder beim Verdunsten der wässrigen Zweifach-Hydrothion-Bittererde im luftleeren Raume, oder beim Vermischen derselben mit Zweifach-Hydrothion-

Kali in concentrirtem Zustande, sofern letzteres Salz ersterem Wasser entzieht, oder beim Vermischen von concentrirter salzsaurer Bittererde mit concentrirtem Zweifach-Hydrothion-Kali, immer unter Entweichen von Hydrothiongas. — Grauliche, schleimige Masse, in Säuren unter Entwicklung von Hydrothion löslich. Berzelius.

B. *Wässriges Hydrothion-Schwefelmagnium*, oder *Zweifach-Hydrothion-Bittererde*. — 1. In Wasser vertheiltes Bittererdehydrat löst sich beim Durchleiten von Hydrothiongas langsam aber reichlich zu dieser Verbindung auf. — 2. Dieselbe Lösung, zugleich ein Alkalisalz haltend, entsteht beim Vermischen eines Bittererdesalzes mit Zweifach-Hydrothion-Alkali in verdünntem Zustande. Bei zu wenig Wasser kann die Verbindung nicht bestehen und zerfällt in niederfallende Einfach-Hydrothion-Bittererde und freies Hydrothion. — Die Lösung 1) zerfällt beim Verdunsten im Vacuum oder in Wasserstoffgas, so wie beim Vermischen mit concentrirtem Zweifach-Hydrothion-Kali in Hydrothiongas und niederfallende Einfach-Hydrothion-Bittererde; beim Kochen verliert sie alles Hydrothion und lasst Bittererdehydrat fallen. Berzelius (*Pogg.* 6, 442).

C. *Unterschwefligsaure Bittererde*. — Durch Kochen der wässrigen schwefligsauren Bittererde mit Schwefelblumen. Herschel. Das Filtrat, über Vitriolöl verdunstet, liefert kleine wasserhelle rectanguläre Säulen, mit Flächen des Rhombenoktaeders zugespitzt, die Endkanten abgestumpft. Sie sind luftbeständig, verlieren bei 170° ungefähr die Hälfte ihres Wassers, zersetzen sich bei stärkerm Erhitzen unter Schmelzung und Entwicklung von Wasser, Schwefel und schwefliger Säure, und lassen nach dem Glühen 30,75 Proc. weifse halbgeschmolzene Masse, aus schwefligsaurer, schwefelsaurer und reiner Bittererde bestehend. — Leicht in Wasser löslich; aus der concentrirten Lösung durch Weingeist als ölige Flüssigkeit fällbar. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 303).

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
MgO	20	16,40	16,82
S^2O^2	48	39,34	39,23
6 HO	54	44,26	43,95
$MgO, S^2O^2 + 6Aq$	122	100,00	100,00

D. *Schwefligsaure Bittererde*. — Weifses Pulver, aus der Auflösung in wässriger schwefliger Säure beim Verdampfen in Tetraedern krystallisirend, von erdigem, hintennach schwefligen Geschmacke. — Enthält 16 Bittererde, 39 schweflige Säure und 45 Wasser. — Wird in der Hitze weich, verliert anfangs das Wasser, dann die Säure; wird an der Luft allmälig schwefelsauer und damit undurchsichtig. — Löst sich in 20 Th. kaltem und weniger heifsem Wasser auf. Fourcroy u. Vauquelin.

E. *Unterschwefelsaure Bittererde.* — Durch Fällen des unterschwefelsauren Baryts mit Bittersalz. — Undeutliche 6seitige Säulen, von sehr bitterm Geschmack, luftbeständig. Schmelzen beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser und lassen nach dem Glühen 40,775 Proc. schwefelsaure Bittererde. Lösen sich in 0,85 Th. Wasser von 13°; die Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
MgO	20	13,70	13,87
S^2O^5	72	49,31	48,44
6HO	54	36,99	37,69
MgO,S^2O^5+6Aq	146	100,00	100,00

F. *Schwefelsaure Bittererde.* — a. *Einfach.* — *Bittersalz, Seidschützer, Seidlitzer, Epsomer Salz; Sal amarum, anglicum, catharticum.* — Findet sich krystallisirt; ferner in den Bitterquellen, in einigen Salzquellen und im Meerwasser; wittert aus manchen Mauern und Gesteinen aus. vgl. STROMEYER u. HAUSMANN (*Schw.* 69, 256). — Bittererde, mit rauchendem Vitriolöl zusammengebracht, vereinigt sich mit ihm unter Erglühen.

Darstellung. 1. Durch Abdampfen des Bitterwassers. — 2. Aus der Mutterlauge des Seewassers und mehrerer Salzsoolen und manchen Alauns. Die in ersteren enthaltene salzsaure Bittererde wird durch Destillation mit Schwefelsäure, unter Gewinnung von Salzsäure, ebenfalls in schwefelsaure Bittererde umgewandelt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 35, 111). — 3. Man löst natürliche kohlensaure Bittererde in verdünnter Schwefelsäure. Hierzu dient sowohl die als Magnesit vorkommende reinere kohlensaure Bittererde, vgl. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 1), als auch der kohlensaure Bittererde-Kalk, wie Dolomit u. s. w. Dieser wird geglüht, mit Wasser gelöscht und nur mit halb soviel Holzessig oder Salzsäure behandelt, als zur Lösung des Ganzen nöthig ist. Hierdurch wird vorzugsweise der Kalk entzogen, und der gewaschene Rückstand, aus Bittererde bestehend, wird mit Schwefelsäure oder Eisenvitriol behandelt. HENRY (*Ann. Chim. Phys.* 6, 86). — 4. Magnetkies haltender Serpentin wird geröstet und ausgelaugt. Man röstet den Serpentin des Monte Ramasso bei Genua, welcher Magnetkies und Kupferkies eingesprengt enthält, mit Holz geschichtet, in Gruben oder Oefen, setzt ihn unter öfterm Befeuchten mit Wasser einige Monate der Luft aus, wobei das Bittersalz auswittert, laugt aus, fällt aus dem Filtrat das Kupfer durch Eisen, dann das Eisen durch eine gerade hinreichende Menge von gebranntem Dolomit, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. MOJON, HOLLAND (*Ann. Chim. Phys.* 4, 429). — *Reinigung.* Durch längeres gelindes Glühen, Auflösen in Wasser, Kochen mit gebrannter Bittererde, Filtriren und Krystallisiren.

Verunreinigungen. 1. *Schwefelsaures Natron.* Die Lösung, mit Barytwasser gefällt, das Filtrat durch kohlensaures Ammoniak vom Baryt befreit, hierauf das Filtrat abgedampft, lässt kohlensaures Natron. Oder: Die kalte Lösung, mit kohlensaurem Baryt geschüttelt, wird stark alkalisch. KÖLREUTER. Oder: Das getrocknete Salz, mit ½ Th. Kohle geglüht, tritt an Wasser Schwefelnatrium ab. PAGENSTECHER. — 2. *Salzsaure Bittererde.* Neigung, an der Luft feucht zu werden; Fällung des sehr verdünnten salpetersauren Silberoxyds. — 3. *Schwefelsaures Manganoxydul.* Die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung, in einem lufthaltenden verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, setzt braunes Mangan-

oxydhydrat ab; dessgl. nach dem Durchleiten von Chlor bei Zusatz von zweifach-kohlensaurem Kali. — 4. *Schwefelsaures Eisen-Oxydul* oder *-Oxyd*. Fällung durch Hydrothion-Ammoniak, und übrige Reactionen des Eisens. — 5. *Schwefelsaures Kupferoxyd*. Bräunung mit Hydrothion.

Durch Glühen der Krystalle erhält man eine weifse, undurchsichtige Masse, von 2,6066 KARSTEN spec. Gew., in starker Glühhitze schmelzend, von bitterem Geschmacke. Bläut nach PLEISCHL geröthetes Lackmus. — Hält mäfsige Glühhitze ohne Zersetzung aus. Bei 3stündigem starken Rothglühen verliert es $^1/_4$ der Säure und wird dadurch zum Theil unlöslich in Wasser; nach noch längerem Glühen zeigt es sich nicht mehr in Wasser, aber in Salzsäure löslich mit dem Geruch nach Hydrothion. DAUBENY (*Edinb. Phil. J.* 7, 111). [Dieser Geruch lässt vermuthen, dass vom Feuer aus eine reducirende Materie eingewirkt und nicht die *Hitze* allein die Schwefelsäure verflüchtigt hat.] — Beim Rothglühen des trocknen Bittersalzes mit Kohle erhält man, neben etwas Schwefel, ungefähr 1 Maafs kohlensaures Gas auf 2 M. schwefligsaures Gas, während Bittererde bleibt, frei von Schwefelmagnium, GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 68); beim Weifsglühen entsteht zugleich etwas Schwefelmagnium. BERTHIER (II, 230). — Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus seiner wässrigen Lösung durchscheinende, sich rasch absetzende Körner, 67,5 Proc. Erde, 1,6 Schwefelsäure und 30,9 Wasser haltend. BERZELIUS. — Das Bittersalz tritt an wässrige Salzsäure keine Bittererde ab, und krystallisirt beim Abdampfen und Erkälten der salzsauren Lösung unverändert. KANE. — Die wässrige Lösung zersetzt sich durch doppelte Affinität mit salzsaurem Ammoniak und mit salzsaurem oder salpetersaurem Kali; das gebildete schwefelsaure Alkali vereinigt sich dann mit unzersetztem Bittersalz zu einem Doppelsalze. KARSTEN. Die reciproke Affinität mit Kochsalz, je nach der Temperatur: (I, 127). — Das frischbereitete Gemenge von krystallisirtem Bittersalz und zweifach-kohlensaurem Natron löst sich in Wasser ohne Trübung; aber das zuvor einige Monate aufbewahrte unter Abscheidung von kohlensaurer Bittererde. PLANCHE (*J. Pharm.* 12, 131).

	Geglüht.		HENRY.	GAY-LUSSAC.	BERZELIUS. früher	BERZELIUS. später	WENZEL.	KIRWAN.
MgO	20	33,33	32,14	33 bis 33,1	33,36	34	35,5	36,68
SO^3	40	66,67	67,86	67 » 66,9	66,64	66	64,5	63,32
MgO,SO^3	60	100,00	100,00	100 100,0	100,00	100	100,0	100,00

Verbindungen mit Wasser. Das geglühte Bittersalz erhitzt sich stark beim Zusammenbringen mit Wasser. RICHTER. Es zieht an der Luft langsam Wasser an. 100 geglühtes Bittersalz nahmen im Juni in 10 Tagen 103,05 Th. Wasser (7 At.) aus der Luft auf, dann nichts mehr. BLÜCHER.

α. Einfach-gewässertes. — Durch Erhitzen des krystallisirten Bittersalzes an der Luft auf 132°. Erst bei 210 bis 238° entweicht dieses 1 At. Wasser, welches GRAHAM vom Krystallwasser als *salinisches* unterscheidet.

β. Zweifach-gewässertes. — Durch Trocknen des krystallisirten Bittersalzes im Vacuum über Vitriolöl bei 100°. Bei 22° im Vacuum oder bei 100° in der Luft bleiben etwas mehr als 2 At. Wasser zurück. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, 422).

γ. Sechsfach-gewässertes. — Schiefst beim heifsen Abdampfen der Lösung bis zur Krystallhaut und längerem Hin-

stellen in der Wärme an. Trübe Krystalle, denen des Boraxes ähnlich, nur mit andern Winkeln. HAIDINGER (*Pogg.* 6, 191). Die Krystalle des 7fach-gewässerten Salzes, allmälig erhitzt, verwandeln sich bei 52° auf einmal unter Verlust von 1 At. Wasser in ein undurchsichtiges Aggregat von kleinen, von Aufsen gegen den Mittelpunct convergirenden Säulen des Salzes γ. MITSCHERLICH. Hiernach findet die (I, 97 unten) nach MITSCHERLICH's früherer Angabe beschriebene Dimorphie nicht statt; der Wassergehalt ist ein verschiedener.

	Berechnung.	
MgO	20	17,54
SO^3	40	35,09
6 HO	54	47,37
MgO,SO^3+6Aq	114	100,00

δ. *Siebenfach-gewässertes.* — Die gewöhnliche Form, in welcher das Bittersalz erscheint. — Schiefst beim Abkühlen einer nicht zu gesättigten warmen Lösung oder beim freiwilligen Verdunsten derselben an. — Wasserhelle Säulen und Nadeln des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 71 u. 72. u' : u = 90° 30'; u' : t = 134° 45'; u' : a' = 129°; y oben : y unten ungefähr = 120°. Spaltbar nach t. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 40). Spec. Gew. 1,751 MOHS, 1,674 KOPP. — Verwittert blofs an warmer trockner Luft ein wenig; schmilzt bei gelindem Erwärmen und trocknet dann ein.

	Krystallisirt.		LONGCHAMP.	GAY-LUSSAC.	WENZEL.	KIRWAN.	MITSCHERLICH.
MgO	20	16,26	13,25	16,04	16,86	17,00	48,8
SO^3	40	32,52	33,75	32,53	30,64	29,35	
7 HO	63	51,22	53,00	51,43	52,50	53,65	51,2
MgO,SO^3+7Aq	123	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

	HENRY.	A. VOGEL. natürl.	MOJON.	BERGMAN.	DALTON.	BERZELIUS.
MgO	48,473	18	19	19	19	19,07
SO^3		33	32	33	37	38,15
HO	51,527	48	49	48	44	42,78
	100,000	99	100	100	100	100,00

Wahrscheinlich beziehen sich mehrere der zuletzt aufgeführten Analysen auf das 6fach-gewässerte Salz.

ε. *Zwölffach-gewässertes.* — Die gesättigte Bittersalz-Lösung zerfällt unter 0° in Eis und in Krystalle, die man beim langsamen Aufthauen des Eises bei 0° für sich erhält. Sie sind, im Kleinen erhalten, undurchsichtig, im Grofsen erhalten, durchsichtig. Ueber 0° verwandeln sie sich unter Abscheidung von Wasser und Beibehaltung ihrer Form in undurchsichtiges 7fach-gewässertes Salz. FRITZSCHE (*Pogg.* 42, 577).

	Berechnung.		FRITZSCHE.
MgO,SO^3	60	35,71	36,13
12 HO	108	64,29	63,87
MgO,SO^3+12Aq	168	100,00	100,00

Das geglühte Bittersalz löst sich sehr langsam in Wasser, zuvor zu einem zarten Pulver zerfallend; das krystallisirte rasch. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 25,76 Th.

trocknes Salz, und für jeden Grad darüber 0,47816 Th. weiter. Gay-Lussac. 1 Th. 7fach-gewässertes Salz löst sich in 0,799 Th. Wasser von 18,75° zu einer Flüssigkeit von 1,2932 spec. Gew. Die bei 8° gesättigte Lösung hat 1,267 spec. Gew. Anthon. — Das Bittersalz löst sich viel rascher und reichlicher in wässriger Salzsäure, als in Wasser, zu einer dicklichen wasserhellen Flüssigkeit. Richter (*Stöchiom.* 2, 245).

Gehalt der wässrigen Lösung an 7fach-gewässertem Bittersalz, bei 15°, nach Anthon (*J. pr. Chem.* 9, 3).

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,270	47,36	1,150	28.57	1,107	20,63	1,055	10,71
1,250	44,44	1,147	28,05	1,104	20,00	1,050	9.91
1,230	41,17	1,145	27,53	1,101	19,35	1,046	9,09
1,207	37,50	1,143	27,01	1,098	18,69	1,043	8,25
1,174	33,33	1,140	26,47	1,095	18,03	1,039	7.41
1,172	32,88	1,137	25,92	1,091	17,35	1,034	6,54
1,170	32,43	1,134	25,37	1,088	16,66	1,029	5,66
1,168	31,97	1,131	24,81	1,084	15,96	1,024	4,76
1,166	31,51	1,128	24,24	1,080	15,25	1,020	3,84
1,164	31,03	1,124	23,66	1,075	14,52	1,016	2,91
1,161	30,55	1,120	23.07	1,072	13,79	1,010	1,96
1,158	30,06	1,117	22,48	1,068	13,04	1,006	0,99
1,155	29,57	1,114	21,87	1,064	12,28		
1,153	29,07	1,111	21,26	1,059	11,50		

G. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelmagnium* und *Hydrothiocarbon-Bittererde.* — Man fällt den Hydrothiocarbon-Baryt durch schwefelsaure Bittererde, und dampft das Filtrat im luftleeren Raume ab; auf seiner Oberfläche erzeugt sich eine Haut, und etwas Schwefelkohlenstoff verdampft. — Das trockne Salz ist blasscitronengelb, nicht krystallisch. Hiervon löst kaltes Wasser nur einen Theil, eine tiefgelbe Farbe und einen pfefferartigen Geschmack annehmend. Das Unlösliche ist ein *basisches Salz*, welches sich in kochendem Wasser unter Zersetzung und Zurücklassung von kohlensaurer Bittererde mit blassgelber Farbe auflöst. Berzelius.

Magnium und Selen.

A. *Selen-Magnium?* — Wässriges Selen-Kalium gibt mit Bittererdesalzen einen fleischrothen Niederschlag, aus welchem Säuren Selen abscheiden, und aus dem sich beim Glühen das Selen entwickelt. Berzelius.

B. *Zweifach-Hydroselen-Bittererde?* — Bittererde löst sich in Wasser auf, durch welches man Hydroselengas leitet. Berzelius.

C. *Selenigsaure Bittererde.* — a. *Einfach.* — Durch Behandeln der kohlensauren Bittererde mit wässriger seleniger Säure. — Körnig, oder durch Abdampfen der heifsen wässrigen Lösung in wasserhaltigen, kleinen, 4seitigen

Säulen und Tafeln anschiefsend. Wird in der Hitze unter Verlust des Wassers schmelzartig, und greift dabei, ohne zu schmelzen und ohne die Säure zu verlieren, gleich dem selenigsauren Kalke, das Glas an. Sehr wenig in heifsem Wasser löslich.

b. *Zweifach* — Durch Auflösen von a in überschüssiger seleniger Saure und Fällen mittelst Weingeistes. — Nicht krystallisirbare, teigige, zerfliefsliche Masse. Berzelius.

D. *Selensaure Bittererde.* — Gleicht in Krystallform und Löslichkeit dem Bittersalze. Berzelius (*Lehrb.* 4, 317).

Magnium und Iod.

A. *Gewässertes Einfach-Iodmagnium* oder *Hydriod-Bittererde.* — Schwierig krystallisirendes, an der Luft zerfliefsendes Salz, welches beim Erhitzen, unter Verlust des Hydriods, zu reiner Bittererde wird.

B. *Unteriodigsaure Bittererde?* — Wird Bittererde mit Iod und Wasser zusammengebracht, so fallen rothbraune Flocken nieder, während im Wasser wenig iodsaure und Hydriod-Bittererde gelöst bleibt, die sich beim Abdampfen des Wassers ebenfalls in braune Flocken verwandeln. — Diese braune Verbindung zerfällt durch Erhitzen in Ioddampf und Bittererde. Mit viel Wasser gekocht, zersetzt sie sich in iodsaure und Hydriod-Bittererde, die sich auflösen, und in Bittererde, die unaufgelöst bleibt. Gay-Lussac.

C. *Iodsaure Bittererde.* — Auflösliches, nicht weiter untersuchtes Salz.

Magnium und Brom.

A. *Brom-Magnium.* — Im Seewasser und in mehreren Salzsoolen. — Das Brom zersetzt nicht die glühende Bittererde für sich. Balard. — Man leitet über ein glühendes Gemenge von Bittererde und Kohle Bromdampf. Löwig. Ein Theil des Brommagniums wird durch das Kohlenoxydgas in die Vorlage fortgerissen, ein anderer bleibt im Ende des Porcellanrohrs. Serullas. — Weifse Masse von krystallischem Ansehn; schmilzt erst in der Rothglühhitze; nicht flüchtig. Serullas (*J. Chim. med.* 8, 4; auch *Pogg.* 24, 343). — Entwickelt in trocknem Zustande, oder in sehr concentirter Lösung mit Vitriolöl sogleich Brom, in verdünntem Zustande mit Schwefelsäure destillirt, lässt es alles Brom als Hydrobrom übergehen. Löwig.

Gewässertes Brommagnium oder *Hydrobrom-Bittererde.* — Das Brommagnium löst sich in Wasser unter Erhitzung und Zischen, Löwig, und zerfliefst schnell an der Luft, Serullas. — Man löst Bittererde in wässrigem Hydrobrom und dampft zum Krystallisiren ab. Dieses erfolgt am besten unter der Evaporationsglocke neben Vitriolöl. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 239). — Zerfällt beim Erhitzen in Hydrobromgas

und Bittererde; zerfliefst an der Luft. BALARD. Auch bei der Destillation der wässrigen Lösung entwickelt sich ein Theil des Hydrobroms. LÖWIG.

	Trocken.			Gewässerte Krystalle.			RAMMELSBERG
Mg	12	13,27	Mg	12	8,31		8,74
Br	78,4	86,73	Br	78,4	54,29		54,00
			6 HO	54	37,40		37,26
MgBr	90,4	100,00	+ 6Aq	144,4	100,00		100,00

B. *Unterbromigsaure Bittererde?* — Brom, mit in Wasser vertheilter Bittererde geschüttelt und filtrirt, liefert eine gelbliche, geröthetes Lackmus erst bläuende, dann entfärbende Flüssigkeit, selbst mit den schwächsten Säuren Brom entwickelnd. LÖWIG. — Licht, Wärme, Verdunsten im Vacuum oder überschüssiges Brom zersetzen die Verbindung in bromsaure und Hydrobrom-Bittererde. BALARD.

C. *Bromsaure Bittererde.* — Durch Auflösen der reinen oder kohlensauren Bittererde in wässriger Bromsäure. LÖWIG. — Wasserhaltende reguläre Oktaeder, an der Luft verwitternd, beim Erwärmen im Krystallwasser schmelzend und dasselbe erst über 200° völlig verlierend, worauf bei wenig höhererer Temperatur Bromdampf und Sauerstoffgas entweichen und reine Bittererde bleibt. — Löst sich in 1,4 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 89).

Magnium und Chlor.

A. *Chlor-Magnium.* — Im Seewasser, und mehreren Mineralwassern und Salzsoolen. — Das Magnium entzündet sich im Chlorgas. LIEBIG. Die Bittererde absorbirt in der Glühhitze Chlorgas unter Abscheidung eines halb so grofsen Volums Sauerstoffgas. H. DAVY. — 1. Man leitet Chlorgas über glühende Bittererde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. Man leitet es über ein glühendes Gemenge von Bittererde und Kohle, welche die Zersetzung befördert. BUSSY (*J. Chim. med.* 6, 141) mengt Bittererde mit gleichviel Stärkmehl und etwas Wasser genau zu einem Teig, glüht diesen in einem verschlossenen Tiegel aus, erhitzt die kohlige Masse in einem wenig geneigten Porcellanrohr zum Glühen und leitet Chlorgas darüber. Das Chlormagnium fliefst, ohne zu verdampfen, im Rohr herab. — 3. Man glüht salzsaures Bittererde-Ammoniak. DÖBEREINER (*Schw.* 28, 90). LIEBIG dampft die Lösung von gleichviel salzsaurer Bittererde und Salmiak zur Trockne ab, trägt den Rückstand nach und nach in einen glühenden Platintiegel und erhitzt, bis aller Salmiak verjagt ist, und die Masse ruhig fliefst. — Durch Glühen eines innigen Gemenges von 1 Th. Bittererde mit 2 Th. Salmiak erreicht man dasselbe. BERZELIUS.

Weifse durchscheinende Masse, aus grofsen, perlglänzenden, biegsamen Krystallblättern bestehend. Schmilzt bei schwachem Glühen zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Von scharf bitterm Geschmack. — Lässt sich an ganz trockner Luft ohne Zersetzung glühen, aber hinzutretendes Wasser zersetzt es in salzsaures Gas und Bittererde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Wird durch Glühen mit chlorsaurem Kali zer-

setzt. Döbereiner (*N. Br. Arch.* 13, 155). Aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilberoxyd beim Erhitzen die Bittererde. Berzelius.

			Oder:			Wenzel.	Marcet.	Berthollet.
Mg	12	25,32	MgO	20	42,19	43	43,99	36,5
Cl	35,4	74,68	MuO^2	27,4	57,81	57	56,01	63,5
	47,4	100,00	MgO,MuO^2	47,4	100,00	100	100,00	100,0

Gewässertes Chlormagnium oder *salzsaure Bittererde*. — Das Chlormagnium erhitzt sich heftig mit Wasser. Döbereiner. — 1. Man löst Magnesia alba in verdünnter Salzsäure und dampft ab. — 2. Man dampft die Lösung von 2 Th. Bittersalz und 1 Th. Kochsalz in 4½ Th. Wasser auf 4 Th. ab und setzt sie einer Kälte von — 3° aus, wo Glaubersalz anschiefst und salzsaure Bittererde gelöst bleibt. Berzelius. — Krystallisirt schwierig in Nadeln und Säulen; schmeckt bitter und scharf. — Die Krystalle fangen bei 106° an, Salzsäure zu verlieren, kommen bei 112° unvollständig, bei 119° vollständig in Fluss, Brandes (*Br. Arch.* 12, 195), und verwandeln sich unter Verlust von Wasser und Salzsäure in ein Gemenge von Bittererde und wenig Chlormagnium. H. Davy. Die Gegenwart von Salmiak, Döbereiner, oder Chlornatrium, Ligéard (*Br. Arch.* 14, 149), hindert durch die Affinität, welche diese 2 Chlorverbindungen zum Chlormagnium haben, die Zersetzung desselben in Salzsäure und Bittererde beim Abdampfen und stärkern Erhitzen. — Das Salz zerfliefst an der Luft, löst sich in 0,6 Th. kaltem, in 0,273 heifsem Wasser; in 5 Weingeist von 0,90, in 2 Weingeist von 0,817 spec. Gewicht.

	Krystallisirt.		Graham.	Oder:			Murray
Mg	12	11,83		MgO	20	19,72	21,3
Cl	35,4	34,91	33,91	HCl	36,4	35,90	
6HO	54	53,26		5HO	45	44,38	
MgCl+6Aq	101,4	100,00		MgO,HCl+5Aq	101,4	100,00	

Mit der salzsauren Bittererde gibt überschüssiges Ammoniak einen weifsen, undurchsichtigen, schleimigen, langsam niederfallenden Niederschlag, welcher nach völligem Auswaschen noch ungefähr 1 Proc. Salzsäure hält. Berzelius.

B. *Unterchlorigsaure Bittererde*. — Die Erde, in wässriger unterchloriger Säure gelöst, liefert eine bleichende Flüssigkeit, welche bei Ueberschuss von Säure von selbst allmälig, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und wenig Chlorgas, in chlorsaure und salzsaure Bittererde zerfällt, und auch bei Ueberschuss von Bittererde durch das Verdunsten im Vacuum zersetzt wird. Balard. — Mit salzsaurer Bittererde gemischt, erhält man die Verbindung als *Chlorbittererde* beim Hindurchleiten von Chlorgas durch in Wasser vertheilte Bittererde. Die erhaltene Lösung zeigt selbst nach ¼stündigem Kochen noch Bleichkraft. Grouvelle.

C. *Chlorsaure Bittererde*. — Man fügt zu kochendem wässrigen chlorsauren Kali so lange flusssaure Kiesel-Bit-

tererde, als ein Niederschlag entsteht, und filtrirt. BERZELIUS. — Hat nach CHENEVIX dieselben Eigenschaften, wie der *chlorsaure* Kalk, und enthält nach ihm 25,7 Bittererde, 60,0 Chlorsäure und 14,3 Wasser.

D. *Ueberchlorsaure Bittererde.* — Lange Säulen, zerfliefslich und in Weingeist löslich. SERULLAS.

E. *Chloriod-Chlormagnium.* — 1. Man zerreibt iodsaure Bittererde mit Salzsäure von 22° BM. zu einem dünnen Brei, bringt diesen schnell in einen Cylinder, der mit gelinde erwärmtem Wasser umgeben ist, leitet salzsaures Gas hindurch, bis Alles gelöst ist und sich kein Chlor mehr entwickelt, und kühlt zum Krystallisiren ab. — 2. Man sättigt eine concentrirte Lösung der Hydriod-Bittererde mit Chlorgas. — 3. Man mischt wässriges Dreifach-Chloriod mit salzsaurer Bittererde. — Krystalle, in Farbe und Gestalt nicht von der Kaliumverbindung zu unterscheiden. Von entsprechenden chemischen Verhältnissen; sehr leicht zersetzbar. Zerfliefslich. FILHOL (*J. Pharm.* 25, 442).

Magnium und Fluor.

A. *Fluor-Magnium.* — Bildet sich beim Behandeln der kohlensauren Bittererde mit Flusssäure, oder beim Vermischen des flusssauren Kali's mit schwefelsaurer Bittererde in wässriger Gestalt. — Weifs, geschmacklos, nicht durch Glühen zersetzbar. BERZELIUS. In Wasser nicht, in Säuren kaum löslich, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; in Wasser und überschüssiger wässriger Flusssäure nicht löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 22).

B. *Flusssaure Boraxsäure-Bittererde.* — Grofse, bitter schmeckende Säulen, leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Magnium und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaure Bittererde.* — Zerfliefslich. MITSCHERLICH.

B. *Salpetersaure Bittererde.* — Findet sich selten im Brunnenwasser, wie in dem von Stockholm. BERZELIUS. — Bildet sich in den Salpeterplantagen bei Gegenwart Bittererde-haltender Körper. — Durch Auflösen der Magnesia alba in Salpetersäure und Abdampfen. — Das Salz lässt sich selbst bei 320 bis 400° nicht völlig entwässern, erst bei anfangender Austreibung der Salpetersäure (in Gestalt von Untersalpetersäure und Sauerstoffgas), welche schon über der Weingeistlampe vollständig erfolgt. GRAHAM (*Schw.* 55, 195). Verpufft schwach mit brennbaren Körpern. Zersetzt sich mit wässrigem schwefelsauren Kali in Salpeter und Bittersalz, welches

mit überschüssigem schwefelsauren Kali ein Doppelsalz bildet. FUNCKE.

α. Einfach-gewässert. — Durch Erhitzen des 6fach-gewässerten Salzes bis zum Schmelzpunct des Bleies. Der geschmolzene Rückstand ist durchsichtig. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 17).

β. Sechsfach-gewässert. — Krystallisirt beim Erkalten der abgedampften Lösung. Rhombische Säulen und Nadeln, von scharf bitterm Geschmack. Die Krystalle schmelzen in der Hitze und verlieren 34,02 bis 34,26 Proc. (5 At.) Wasser. GRAHAM. Sie zerfliefsen äufserst rasch an der Luft und lösen sich in ½ Th. kaltem Wasser, in 9 Th. kaltem Weingeist von 0,840 spec. Gew., schwieriger in absolutem (nach JOHN fast gar nicht).

	Trocken.		WENZEL.	BUCHOLZ.	RICHTER.	BERTHOLLET
MgO	20	27,03	28	30	30,45	33,6
NO^5	54	72,97	72	70	69,55	66,4
MgO,NO^5	74	100,00	100	100	100,00	100,0

Einfach-gewässert.			Krystallisirt.			GRAHAM.	KIRWAN.	BERGMAN.
MgO	20	24,10	MgO	20	15,62	15,86	22	27
NO^5	54	65,06	NO^5	54	42,19		46	43
HO	9	10,84	6HO	54	42,19		32	30
MgO,NO^5+Aq	83	100,00	MgO,NO^5+6Aq	128	100,00		100	100

Die Formeln können auch geschrieben werden: MgO,HO,NO^5 und: MgO,HO,NO^5+5Aq.

C. *Kohlensaures Bittererde-Ammoniak.* — Schiefst aus einem kalten wässrigen Gemisch von schwefel- oder salzsaurer Bittererde mit überschüssigem anderthalb-kohlensauren Ammoniak nach mehreren Stunden an. FOURCROY, BUCHOLZ (GREN *Grundr. d. Chem.*, besorgt v. BUCHOLZ, 1, 274). Auf 1 Th. Bittersalz 2 bis 3 Th. kohlensaures Ammoniak. GUIBOURT. Auch die Lösung der Bittererde in wässrigem anderthalb-kohlensauren Ammoniak liefert in kurzer Zeit Krystalle. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 67). — Durchscheinende, rhombische Krystalle. DÖBEREINER (*Schw.* 13, 320). — An der Luft entwickeln sie Ammoniak. Der Geruch verschwindet beim Austrocknen durch Chlorcalcium, und stellt sich beim Befeuchten wieder ein. GUIBOURT. Beim Glühen lassen sie Bittererde. Sie sind nicht löslich in wässrigem kohlensauren Ammoniak, aber unzersetzt in reinem Wasser; die Lösung verliert beim Erhitzen kohlensaures Ammoniak und lässt alle Bittererde als kohlensaure fallen. GUIBOURT. Hängt dem Salz noch etwas schwefelsaures Ammoniak an, so nimmt der Niederschlag bei weiterm Erhitzen wieder ab. GUIBOURT. Nach BUCHOLZ werden die Krystalle durch Wasser zersetzt, indem sich ein an kohlensaurem Ammoniak reicheres Salz löst, und ein hieran ärmeres zurückbleibt.

Krystallisirt.				Bucholz.	Guibourt.
NH^3	17	13,49			
MgO	20	15,87		18	15,625
$2CO^2$	44	34,92		32	
5HO	45	35,72	$+NH^3$	50	
	126	100,00		100	

D. *Boraxsaures Bittererde-Ammoniak.* — Das wässrige Gemisch von boraxsaurem Ammoniak mit salzsaurer Bittererde, freiwillig verdunstend, setzt, während salzsaures Ammoniak mit überschüssigem boraxsauren Ammoniak gelöst bleibt, Krystallrinden ab, 2,69 Proc. Ammoniak, 8 bis 9 Bittererde und 43 bis 45 Wasser haltend, deren Auflösung in kaltem Wasser sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung trübt. Rammelsberg (*Pogg.* 49, 451).

E. *Phosphorigsaures Bittererde-Ammoniak.* — Durch Vermischen der beiden einfachen Salze. Krystallisirbar. Wenig in Wasser löslich. Fourcroy u. Vauquelin.

F. *Phosphorsaures Bittererde-Ammoniak.* — Von Fourcroy entdeckt. — Findet sich in einigen thierischen Concretionen; fällt aus faulendem Harn nieder. — Fällt aus allen Lösungen nieder, in welchen Bittererde mit Phosphorsäure und Ammoniak zusammentrifft. 1. Phosphorsaure Bittererde mit halb-phosphorsaurem Ammoniak. Fourcroy. Die überstehende Flüssigkeit wird sauer. Wach. — 2. Ein neutrales Bittererdesalz in der Wärme mit halb-phosphorsaurem Ammoniak. Berzelius. Auch hier wird die Flüssigkeit sauer. Wach. $2(MgO, SO^3) + 2NH^3, cPO^5 = NH^3, 2MgO, cPO^5 + NH^3, SO^3 + SO^3$. — 3. Ein Bittererdesalz mit phosphorsaurem Ammoniak, welches mit Ammoniak versetzt ist. — 4. Ein Bittererdesalz mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak, dann mit halb-phosphorsaurem Natron. Riffault (*Ann. Chim. Phys.* 19, 90; auch *N. Tr.* 7, 1, 302). — 5. Ein Bittererdesalz mit halb-phosphorsaurem Natron, dann mit etwas Ammoniak. Graham (*Ann. Pharm.* 29, 25) fügt zu 4 Pfund heifsem Wasser, welches 200 Gran Ammoniak hält, 350 Gran gewöhnliches krystallisirtes halb-phosphorsaures Natron, 100 Gran Salmiak und 200 Gran Bittersalz. Der Niederschlag erfolgt allmälig, und die alkalische Flüssigkeit wird neutral; lässt man das Ammoniak weg, so erhält man denselben Niederschlag, nur in kleinerer Menge, und die Flüssigkeit wird sauer. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier ausgedrückt und bei 18° an der Luft getrocknet. — In allen diesen Fällen setzt sich das Salz nach und nach ab, und nur dann vollständig, wenn ein Ueberschuss von phosphorsaurem Salz vorhanden ist. Berzelius. Es setzt sich vorzüglich an die mit einem Glasstabe gekratzten Stellen des Glasgefäfses ab. Wollaston.

Weifses sandiges Krystallpulver, oder durchscheinende, 4seitige Säulen, mit 4 Flächen unregelmäfsig zugespitzt; geschmacklos. — Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Ammoniak, Pfaff, dessgl. bei mehrtägigem Trocknen im Vacuum über Vitriolöl Wasser und Ammoniak. Wach (*Schw.* 59, 290). — Verliert, in einer Retorte auf 100° erhitzt, 10 At. Wasser, ohne alles Ammoniak.

GRAHAM. Zerfällt bei stärkerm Erhitzen unter Verlust sämmtlichen Ammoniaks und Wassers zu einem Pulver, welches vor dem Löthrohr zu einem klaren Glase [von halb-*pyro*-phosphorsaurer Bittererde] schmilzt. Hat man alles Wasser und Ammoniak durch gelinde Hitze ausgetrieben, so zeigt der Rückstand bei weiterm Erhitzen ein Erglimmen (I, 102). Vor dem Erglimmen fällt der in Salpetersäure gelöste Rückstand das salpetersaure Silber gelb, nach dem Erglimmen weifs, wegen Umwandlung in Pyrophosphorsäure. BERZELIUS, FOURCROY (*Syst. de Connaiss. chim.* 3, 268). Der geglühte Rückstand beträgt nach WACH 44,6, nach RIFFAULT 47,475, nach LINDBERGSON 62,9 Proc. Er enthält in 100 Theilen nach LINDBERGSON 22,26, nach RIFFAULT 35,378, nach BERZELIUS 36,67, nach STROMEYER (*Pogg.* 11, 170) 37, und nach PFAFF 39 bis 43 Th. Bittererde. Zufolge der unten folgenden Berechnung geben 100 Th. Salz 45,39 Th. geglühten Rückstand, und dieser hält im 100: 35,91 Bittererde und 64,09 Phosphorsäure. — Beim Glühen des Salzes mit Kohle wird ein Theil seiner Säure zu Phosphor reducirt. Fixe Alkalien entwickeln daraus das Ammoniak; Säuren, auch wässrige Essigsäure und Kohlensäure, PFAFF (*Schw.* 36, 431), lösen es leicht auf, unter theilweiser Zersetzung. Die Auflösung in Salzsäure, abgedampft und erhitzt, gibt ein Sublimat von Salmiak. MARCET. — Das Salz löst sich nicht in solchem Wasser, welches irgend ein phosphorsaures Salz gelöst enthält, aber ein wenig in reinem Wasser und wässrigen Lösungen anderer Salze. BERZELIUS (*Pogg.* 4, 275).

	Berechnung.		WACH 3)	2)	1)	OTTO.	RIFFAULT 4)	LINDBERGSON.
NH^3	17	6,93	6,76	7,15	7,07	6,83	13,88	11,65
2MgO	40	16,30	16,24	17,04	17,10	16,28	16,81	14,00
cPO^5	71,4	29,09	28,36	29,75	29,85	28,12	30,67	48,90
13HO	117	47,68	48,64	46,06	45,98	48,77	38,64	25,45
	245,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird von GRAHAM betrachtet als $NH^4O, 2MgO, cPO^5 + 2HO + 10Aq$. Das Ammoniak gibt mit 1 At. Wasser, als Ammoniumoxyd, das dritte Atom Basis; von den übrigen 12 At. Wasser sind 2 At. inniger und 10 loser gebunden. — In Gemäfsheit der Analyse von LINDBERGSON (*Schw.* 30, 437) nimmt BERZELIUS an, es gebe noch ein neutraleres Salz = $NH^3, MgO, PO^5 + 4Aq$, welches durch Vermischen von sehr verdünnten warmen Lösungen des Bittersalzes und halb-phosphorsauren Ammoniaks als langsam niederfallendes Krystallmehl erhalten werde; aber dieser Niederschlag hat nach WACH die unter 2) angegebene Zusammensetzung. Auch nach GRAHAM gibt es nur Ein aus Ammoniak, Bittererde und gewöhnlicher Phosphorsäure bestehendes Doppelsalz. TÜNNERMANN (*N. Tr.* 26, 1, 6) nimmt gar 6 verschiedene Arten an.

G. *Metaphosphorsaures Bittererde-Ammoniak.* — Man löst frisch geglühtes Metaphosphorsäure-Hydrat unter Abkühlung des Gefäfses mit Wasser in wässrigem Ammoniak, und fügt die Lösung zu der des Bittersalzes. So lange dieses vorwaltet, löst sich der Niederschlag wieder auf; bei mehr metaphosphorsaurem Ammoniak wird er bleibend. Weingeist fällt den noch gelöst gebliebenen Theil. — Ein Ueber-

schuss von salz-, salpeter- oder essig-saurer Bittererde, welche denselben Niederschlag bilden, wirkt weniger lösend. — Federartige Flocken, sich zu einer Terpenthin-artigen fadenziehenden Masse vereinigend, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durchsichtig und spröde, wie Glas erscheint. — Sie entwickelt, im Glasrohr erhitzt, zuerst unter Aufblähen zu einer undurchsichtigen schwammigen Masse blofs Wasser, hierauf viel Ammoniak; der Rückstand zeigt kein Erglimmen, und schmilzt nicht bei der Erweichungshitze des Glases, löst sich schwierig in Wasser, mit saurer Reaction, und auch schwierig in Säuren. Das unzersetzte Doppelsalz löst sich ziemlich gut in kaltem Wasser, daraus durch Weingeist fällbar. Die kalte, sich gegen Pflanzenfarben neutral verhaltende Lösung lässt das Salz beim Erhitzen terpenthinartig fallen und nimmt es beim Erkalten wieder auf. In kochendem Wasser schwillt das Salz zu einer undurchsichtigen schaumigen Masse auf, ohne sich sonderlich zu lösen. WACH (*Schw.* 59, 297).

	Berechnung.		WACH.
NH^3	17	3,12	3,124
4MgO	80	14,69	14,393
$4PO^5$	285,6	52,44	53,552
18HO	162	29,75	28,931
	544,6	100,00	100,000

Die stöchiometrischen Verhältnisse dieser Verbindung entsprechen weder denen eines meta- noch denen eines pyro-phosphorsauren Salzes.

H. *Schwefligsaures Bittererde-Ammoniak.* — Bittererde wird bei niedriger Temperatur in wässrigem schwefligsauren Ammoniak aufgelöst (bei zu hoher Temperatur wird alles Ammoniak ausgetrieben). Das Doppelsalz schiefst aus der Auflösung in glänzenden, fast geschmacklosen, wenig löslichen Krystallen an. FOURCROY u. VAUQUELIN.

I. *Schwefelsaures Bittererde-Ammoniak.* — Fällt beim Vermischen der concentrirten Lösungen der beiden einfachen Salze als Krystallmehl nieder. Krystallisirt in grofsen durchsichtigen Säulen. Xsystem 2 u. 1gliedrig; *Fig.* 84, nebst den t- und h-Flächen; i : u oder u' = 104° 45' (108° BEUDANT); i : *a* = 154° 40'; i : h nach hinten = 135° 40'; i : f = 115° 30'; u' : u = 109° 30' (109° BEUDANT); u : t = 125° 15'. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 117). Von 1,721 spec. Gew. THOMSON und von stechendem und bitterm Geschmack. Die Krystalle kommen in der Hitze in wässrigen Fluss, und zersetzen sich dann. Sie verlieren bei 132° alles Wasser, bis auf das 1 At., welches zum Ammoniak gehört. GRAHAM. Sie sind in Wasser weniger auflöslich, als die sie zusammensetzenden einfachen Salze.

Krystallisirt, nach MITSCHERLICH.		
NH^3	17	9,44
MgO	20	11,11
$2SO^3$	80	44,45
7HO	63	35,00
$(NH^4O,SO^3 + MgO,SO^3) + 6Aq$	180	100,00

K. *Chlor-Magnium-Ammonium* und *salzsaures Bittererde-Ammoniak*. — 1. Die Lösungen von salzsaurer Bittererde und Salmiak, mit einander gemischt, setzen bald kleine Krystalle des Doppelsalzes ab. FOURCROY. — 2. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus einfach-salzsaurer Bittererde genau die Hälfte der Erde. PFAFF. — 3. Bittererde, mit kalter Salmiaklösung geschüttelt, löst sich unter Entwicklung von Ammoniak auf. In beiden Fällen entsteht die Verbindung von Chlormagnium oder salzsaurer Bittererde mit Salmiak. — Kleine Krystalle von bitter salzigem Geschmack, in 6 Th. kaltem Wasser löslich. FOURCROY. Verliert beim Glühen unter Schmelzung Salmiak und lässt Chlormagnium.

L. *Salpetersaures Bittererde-Ammoniak*. — Die Lösungen des salpetersauren Ammoniaks und der salpetersauren Bittererde setzen nach dem Mischen bald feine Nadeln von schwach bitterm Geschmack ab. Dieselben zeigen bei raschem Erhitzen Entzündung; bei langsamem schmelzen sie, entwickeln Sauerstoffgas, Stickgas, Untersalpetersäure und Wasser und lassen Bittererde. Sie werden an der Luft feucht, und lösen sich in 10 Th. Wasser von 12,5°, in weniger kochendem; Bittererde entwickelt in der Wärme daraus Ammoniak. FOURCROY (*Ann. Chim.* 4, 215). — Da nach PFAFF überschüssiges Ammoniak aus einfach-salpetersaurer Bittererde nur $^1/_3$ der Erde fällt, so scheint das Salz 1 At. salpetersaures Ammoniak auf 2 At. salpetersaure Bittererde zu enthalten. — GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 18) gelang es jedoch nicht, diese Verbindung darzustellen; aus der Lösung schoss jedes der beiden einfachen Salze für sich an.

Magnium und Kalium.

A. *Bittererde-Kali?* — Das durch Kali gefällte Bittererdehydrat ist nach noch so langem Auswaschen kalihaltig. Wasser entzieht eine Verbindung, welche mehr Kali hält, lässt beim Erhitzen Bittererde fallen, und röthet dann Curcuma; aber der nicht in Wasser gelöste Theil hält immer etwas Kali, welches sich beim Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen als salpetrigsaures Kali ausziehen lässt. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 354).

B. *Kohlensaures Bittererde-Kali*. — Schiefst nach einigen Tagen aus einem kalten wässrigen Gemisch von salzsaurer oder salpetersaurer Bittererde und überschüssigem doppelt-kohlensauren Kali in grofsen Krystallen an. Scheint anfangs geschmacklos, schmeckt nach einigen Augenblicken alkalisch. — Die Krystalle werden bei 100° unter Verlust des Wassers undurchsichtig. Bei stärkerm Erhitzen erweichen sie sich und entwickeln Kohlensäure in grofsen Blasen; nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Bittererde und einfach-kohlensaurem Kali. Wasser löst die Krystalle nicht unzersetzt, sondern zieht zweifach-kohlensaures Kali nebst zweifach-kohlensaurer Bittererde aus und lässt dreiviertelkohlensaure Bittererde zurück. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.*

14, 370). Der bei der Behandlung mit Wasser bleibende Rückstand ist dreifach-gewässerte einfach-kohlensaure Bittererde, der um so mehr fünffach-gewässerte beigemengt ist, je niedriger die Temperatur des Wassers. FRITZSCHE.

	Krystallisirt.		Berzelius.
KO	47,2	18,4	18,28
2MgO	40	15,6	15,99
$4CO^2$	88	34,4	34,49
9HO	81	31,6	31,24
$KO,2CO^2+2(MgO,CO^2)+9Aq$	256,2	100,0	100,00

Ein anderes kohlensaures Bittererde-Kali fällt, neben kohlensaurer Bittererde, beim Fällen eines nicht bis zum Sieden erhitzten Bittererdesalzes durch überschüssiges kohlensaures Kali nieder. Es ist wenig in Wasser löslich, und krystallisirt aus ihm in kleinen Körnern. Ist die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so fällt reine kohlensaure Bittererde nieder. BONSDORFF (*Ann. Chim. Phys.* 20, 12; ferner *Pogg.* 18, 126).

C. *Boraxsaures Bittererde-Kali?* — Aus einem wässrigen Gemisch von 1 At. boraxsaurem Kali und 2 At. salzsaurer Bittererde schiefst nach längerer Zeit Chlorkalium an; die dicke Mutterlauge erstarrt krystallisch. RAMMELSBERG.

D. *Unterschwefligsaures Bittererde-Kali.* — Die gemischte Lösung beider Salze liefert beim Verdunsten eine Krystallmasse, welche durch Abspülen mit Wasser und Umkrystallisiren vom leichter löslichen überschüssigen Kalisalze befreit wird. Die Krystallmasse verliert im Vacuum über Vitriolöl kein Wasser; an der Luft wird sie bald feucht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 304).

	Berechnung.		Rammelsberg.
KO	47,2	21,73	21,42
MgO	20	9,21	9,31
$2S^2O^2$	96	44,20	
6HO	54	24,86	
	217,2	100,00	

E. *Schwefelsaures Bittererde-Kali.* — Kommt nach MARCET im Seewasser vor; auch in der Mutterlauge der Lüneburger und Schönebecker Soole, BUSCH, HERMANN (*Br. Arch.* 28, 257 u. 259). — Man dampft die gemischte Lösung der beiden einfachen Salze zum Krystallisiren ab. — Wasserhaltende Krystalle, mit denen des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks isomorph. *Fig.* 84. $i : u^1$ oder $u = 102° 20'$; $i : m = 105° 8'$; $i : a = 154° 30'$; $i : f = 116° 45'$; $u^1 : u = 108° 45'$. Kein Blätterdurchgang. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 41). — Verliert etwas über 132° alles Krystallwasser. GRAHAM. — In Wasser löslich.

	Krystallisirt, nach Mitscherlich.	
KO	47,2	23,46
MgO	20	9,94
$2SO^3$	80	39,76
6HO	54	26,84
KO,SO^3+MgO,SO^3+6Aq	201,2	100,00

Nach PFAFF u. VAN DER SMISSEN (*Schw.* 45, 380) ist das schwefelsaure Kali mit der schwefelsauren Bittererde nach verschiedenen Ver-

hältnissen zu verschiedenartig geformten Krystallen vereinbar. So erhielt auch LINK lange, an der Luft zerfallende Säulen, BERTHOLLET luftbeständige, rhomboidale Krystalle.

F. *Gewässertes Brom-Magnium-Kalium* oder *Hydrobrom-Bittererde-Kali.* — Das verdünnte wässrige Gemisch der beiden einfachen Salze, an der Luft verdunstend, liefert durchsichtige, grofse, gerade rhombische Säulen, von kühlend bitterm, Borax-ähnlichen Geschmack; luftbeständig. Sie schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Sie treten an Weingeist das Brommagnium ab, während das Bromkalium zurückbleibt. Sie lösen sich leicht in Wasser; diese Lösung, bei 75 bis 87° abgedampft, lässt Bromkalium anschiefsen, während Brommagnium gelöst bleibt. LÖWIG (*Repert.* 29, 261).

	Krystallisirt.		Löwig.
K	39,2	14,96	15,65
Mg	12	4,58	4,70
2Br	156,8	59,85	58,60
6HO	54	20,61	21,05
KBr,MgBr+6Aq	262	100,00	100,00

G. *Gewässertes Chlor-Magnium-Kalium,* oder *salzsaures Bittererde-Kali.* — Schiefst aus der letzten Mutterlauge des Seewassers beim behutsamen Abdampfen in rhombischen Krystallen an, MARCET; und aus der Mutterlauge der Soole von Salzhausen in der Winterkälte, in unregelmäfsigen Oktaedern mit abgestumpften Endspitzen. LIEBIG (*Kastn. Arch.* 9, 316). — Zerfliefst an der Luft zu wässriger salzsaurer Bittererde, während Chlorkalium bleibt. LIEBIG. Auch Weingeist zieht aus den Krystallen salzsaure Bittererde und lässt Chlorkalium, und bei der Auflösung derselben in Wasser erfolgt Zersetzung in die 2 einfachen Salze. MARCET.

	Krystallisirt.		Oder:			Liebig.
K	39,2	14,13	KO	47,2	17,01	16,30
2Mg	24	8,65	2MgO	40	14,42	14,05
3Cl	106,2	38,29	3HCl	109,2	39,37	37,65
12HO	108	38,93	9HO	81	29,20	30,01
KCl,2MgCl+12Aq	277,4	100,00		277,4	100,00	98,01

Magnium und Natrium.

A. *Bittererde-Natron?* — Wie Bittererde-Kali. GROUVELLE.

B. *Kohlensaures Bittererde-Natron.* — a. Wässrige salzsaure oder salpetersaure Bittererde, mit überschüssigem zweifach-kohlensauren Natron versetzt, liefert ähnliche Krystalle, wie mit zweifach-kohlensaurem Kali, jedoch nicht so leicht durch Wasser zersetzbar. BERZELIUS.

b. Fällt man ein Bittererdesalz in der Hitze durch überschüssiges einfach-kohlensaures Natron, so fällt eine grob-

körnige Verbindung von **100** Th. kohlensaurer Bittererde mit **26** Th. kohlensaurem Natron nieder, ein wenig in Wasser als Ganzes löslich, ohne dass dadurch das kohlensaure Natron entzogen werden kann. Mosander (*Pogg.* 5, 505). Zersetzt man durch Glühen des Niederschlags die kohlensaure Bittererde, so lässt sich das kohlensaure Natron durch Wasser ausziehen. Berzelius (*Lehrb.* 4, 311).

Bittererde, mit 2 Th. kohlensauren Natrons geglüht, bildet eine weifse, undurchsichtige, bröckliche, schlecht verbundene Masse. Morveau. — Auch vor dem Löthrohr erfolgt keine Auflösung.

C. *Boraxsaures Bittererde-Natron.* — Ein kaltes wässriges Gemisch aus Bittersalz und Borax setzt bei Monatlangem Hinstellen zuerst Nadeln von boraxsaurer Bittererde ab (II, 227, b), dann boraxsaures Bittererde-Ammoniak in grofsen, wasserhellen, glänzenden Krystallen, dem **2** u. **1**gliedrigen Systeme angehörend. Wöhler (*Pogg.* 28, 526). — Bei 3 Th. (2 At.) Borax auf 1 Th. (1 At.) oder auf 2 Th. (2 At.) Bittersalz krystallisirt zuerst Borax, dann das Doppelsalz; es bleibt ein Syrup, mit Krystallen von Glaubersalz gemengt. [Auch bei gleichen Theilen von Borax und Bittersalz schiefst zuerst Borax an.] — Bei 3 Th. (1 At.) Borax auf 4 Th. (2 At.) Bittersalz schiefst viel Doppelsalz an; die Mutterlauge hält noch Doppelsalz, da sie sich beim Erhitzen trübt, und Bittersalz, da sie durch Kali gefällt wird. Rammelsberg. [Wenn das Doppelsalz = $NaO,2BO^3 + 2(MgO,2BO^3)$ wäre, so liefse sich folgender Vorgang denken: $3(NaO,2BO^3) + 2MgO,SO^3 = NaO,2BO^3 + 2(MgO,2BO^3) + 2(NaO,SO^3)$; da aber das Doppelsalz nach Rammelsberg 1 At. Boraxsäure weniger enthält, so müsste 1 At. Boraxsäure frei werden, oder noch eine besondere Verbindung bilden.] — Grofse, stark glänzende, schiefe rhombische Säulen. *Fig.* 99 nebst h-Flächen; $u : u^1 = 85° 30'$; $a : a^1 = 89°$. Rammelsberg (*Pogg.* 49, 451).

	Krystallisirt.		Rammelsberg.	Wöhler.
NaO	31,2	6,06	6,14	
2MgO	40	7,76	8,44	
$5BO^3$	174	33,77	34,35	
30HO	270	52,41	51,07	52,5
	515,2	100,00	100,00	

Die Krystalle verwittern schwach an der Luft. Rammelsberg. Sie blähen sich beim Erhitzen, unter Verlust des Wassers, minder stark auf, als Borax; die geglühte Masse löst sich gröfstentheils wieder in kaltem Wasser, doch sehr langsam; das ungelöst bleibende scheint drittel-boraxsaure Bittererde zu sein. — Ein Krystall, in kochendes Wasser geworfen, wird undurchsichtig; nimmt man ihn dann gleich heraus, bevor er zu Pulver zerfallen ist, so enthält sein Inneres eine klebrige, fadenziehende Masse. — Das Salz löst sich in kaltem Wasser ungefähr so reichlich, wie Borax; die Lösung wird nicht durch Ammoniak gefällt; sie trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von drittel-boraxsaurer Bittererde, die sich beim Erkalten wieder völlig löst. Kocht man die Lösung von **100** Th. der Krystalle

½ St. und filtrirt kochend, so beträgt die gefällte boraxsaure Bittererde nach dem Auswaschen und Glühen 9,8 Th.; das Filtrat abgedampft, gibt eine krystallische Salzmasse, nicht alkalisch reagirend, an Weingeist freie Boraxsäure abtretend. Wöhler.

Auch Bittererde-Hydrat gibt mit Boraxlösung eine sich beim Erhitzen stark trübende Lösung. — Löst man Bittererde in kochender wässriger Boraxsäure, und fügt hierzu Borax, so gibt das Gemisch ebenfalls bei jedesmaligem Erhitzen einen Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. Es setzt beim Verdunsten kleine, schwer lösliche Krystalle ab, die sich wie das obige Doppelsalz verhalten. Wöhler.

Durch freiwilliges Verdunstenlassen eines wässrigen Gemisches von Borax mit überschüssigem Bittersalz erhielt ich (*Schw.* 15, 261) grofse, wasserhelle, unregelmäfsige Tetraeder, welche Schwefelsäure, Boraxsäure, Bittererde und Natron enthielten, deren Lösung in kaltem Wasser sich beim Erhitzen trübte, beim Erkalten wieder klärte, und die ich als ein 4faches Salz betrachtete. Aber nach später vorgenommener Untersuchung habe ich mich überzeugt, dass sie Krystalle von Bittersalz sind (*Fig.* 72) mit vorherrschenden u-Flächen, wodurch die Tetraederform bewirkt wird, durch boraxsaures Bittererde-Natron verunreinigt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden die Krystalle frei von Boraxsäure und Natron erhalten. — Die bei überschüssigem Borax erhaltenen Krystalle waren ohne Zweifel boraxsaures Bittererde-Natron, mit Bittersalz verunreinigt. Auch das Gemisch von salzsaurer Bittererde und Borax trübt sich beim Erhitzen, klärt sich aber nicht beim Erkälten.

1 Th. Bittererde, mit 2 Th. Borax geglüht, bildet ein hartes, durchscheinendes, milchiges Glas. Morveau. — Vor dem Löthrohr verhält sich die Bittererde gegen Borax wie der Kalk, nur ist die Verbindung nicht so sehr zum Krystallisiren geneigt. Berzelius.

D. Mit 2 Th. phosphorsaurem Natron-Ammoniak vereinigt sich die Bittererde durch Glühen zu einem weifsen, wenig verglasten Körper. Morveau. — Vor dem Löthrohr löst sich die Bittererde darin leicht zu einem klaren Glase auf, welches, wenn es nicht mit Bittererde gesättigt ist, durch stofsweises Blasen, wenn es damit gesättigt ist, durch Erkalten milchweifs wird. Berzelius.

E. *Schwefelsaures Bittererde-Natron.* — Bittere, an der Luft zerfallende Säulen. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 30). Durchsichtige, ziemlich regelmäfsige Rhomben, mit abgestumpften Ecken und Kanten; bitter, luftbeständig, in der Hitze, ohne zu schmelzen, verknisternd; in 3 Th. kaltem Wasser löslich. Murray.

Trocken.			Link.	Murray.
NaO,SO^3	71,3	54,3	45,4	55
MgO,SO^3	60	45,7	54,6	45
NaO,SO^3+MgO,SO^3	131,3	100,0	100,0	100

Krystallisirt.			Murray.
NaO,SO^3	71,2	38,44	39
MgO,SO^3	60	32,40	32
6 HO	54	29,16	28
+6Aq	185,2	100,00	99

Magnium und Baryum.

Bittererde-Baryt. — a. Beide Körper bilden durch Glühen zu gleichen Gewichten eine weifse, bröckliche, glänzende Masse. MORVEAU.

b. Das durch Baryt gefällte Bittererdehydrat enthält gegen 4 Proc. Baryt. GROUVELLE.

Magnium und Calcium.

A. *Bittererde-Kalk.* — Gleiche Gewichte beider Stoffe vereinigen sich durch Glühen zu einer weifsen, halbverglasten Masse. MORVEAU.

B. *Kohlensaurer Bittererde-Kalk.* — Findet sich in der Natur als *Bitterspath, Miemit, Dolomit* und *Bitterkalk.* — Stumpfe Rhomboeder *Fig.* 141; r[5] : r[5] = 106° 55′ MALUS, 107° 22′ MOHS; spec. Gewicht 2,884 MOHS.

	Berechnung.		KLAPROTH. Bitterspath.	KLAPROTH. Dolomit.	HERMANN. Dolomit.
CaO,CO^2	50	54,35	52	52,00	54,6
MgO,CO^2	42	45,65	45	46,50	45,4
Fremdartiges			3	0,75	
CaO,CO^2+MgO,CO^2	92	100,00	100	99,25	100,0

Mancher Bitterspath, so wie der Guhrhofian, ist: $2(CaO,CO^2)+MgO,CO^2$; mancher Bitterspath und Dolomit ist: $3(CaO,CO^2)+2(MgO,CO^2)$; der Conit ist: $CaO,CO^2+3(MgO,CO^2)$.

C. *Gewässerter boraxsaurer Bittererde-Kalk.* — Findet sich als *Hydroboracit.* — Weifs, durchscheinend, strahlig-blättrig, von ungefähr 1,9 spec. Gewicht. Schmilzt leicht, unter Verlust von viel Wasser, zu einem wasserhellen Glase, unter grünlicher Färbung der Löthrohrflamme. Theilt kochendem Wasser etwas boraxsaure Bittererde mit alkalischer Reaction mit. Löst sich leicht in erwärmter Salzsäure. HESS (*Pogg.* 31, 49).

	Berechnung.		HESS.		
CaO	28	13,57	13,74	bis	13,30
MgO	20	9,69	10,71	»	10,45
$3BO^3$	104,4	50,58	49,22	»	49,92
6HO	54	26,16	26,33	»	26,33
	206,4	100,00	100,00		100,00

Die Formel von HESS: $3CaO,4BO^3+3MgO,4BO^3+9[18]Aq$ stimmt mit seiner Analyse weniger überein.

D. *Salpetersaurer Bittererde-Kalk.* — Beim Vermischen concentrirter Auflösungen der salpetersauren Bittererde und des salpetersauren Kalkes fällt ein schwerauflösliches Doppelsalz nieder. BERGMAN.

E. 212,8 Th. (4 At.) trocknes *kohlensaures Natron* schmelzen mit 92 Th. (1 At.) *Dolomit* beim Rothglühen völlig, und erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden gleichartigen Masse von krystallisch-blättrigem Bruche. Bei zu starkem Glühen entwickelt sich Kohlensäure; bei weniger kohlensaurem Natron erfolgt dieses schon, wenn das Gemenge sich zu erweichen beginnt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 249).

Magnium und Magnium.

Der *Wagnerit* ist eine Verbindung von basisch-phosphorsaurer Bittererde mit Fluormagnium. Fuchs (*Schw.* 33, 269).

Fernere Verbindung des Magniums.

Mit Quecksilber.

ACHTES CAPITEL.

CERIUM.

Klaproth. Ochroit. *A. Gehl.* 2, 303.
Hisinger u. Berzelius. Ceriumoxyde. *A. Gehl.* 2, 397.
Vauquelin. Cerit. *A. Gehl.* 5, 189.
Laugier. Cerium und Ceriumoxyde. *Ann. Chim.* 89, 306; auch *Schw.* 19, 54.
Hisinger. Ceriumoxyde. *Schw.* 17, 424; auch *Ann. Chim.* 94, 108.
Thomson. *Gilb.* 44, 123.
Gahn u. Berzelius. Trennung des Ceriums von der Yttererde. *Schw.* 16, 248.
Mosander. Metallisches und Schwefel-Cerium. *Berzelius's Lehrbuch* 1826, 2, 416. — Ferner: *Kastn. Arch.* 10, 470; Ausz. *Pogg.* 11, 406.
Beringer. Cerium und Ceriumoxyd. *Ann. Pharm.* 42, 134.

Cerer, Cererium, Cerium.

Geschichte. Die Ceriumoxyde wurden 1803 gleichzeitig von Klaproth und von Hisinger u. Berzelius entdeckt.

Vorkommen. Sehr selten; im kohlensauren Ceroxydul, im Edwardsit und Monacit (phosphorsauren Ceroxydul), im neutralen und basischen Fluorcerium, im Ytterocerit, — mit Kieselsäure u. s. w. im Cerit, Allanit, Orthit, Pyrorthit und Gadolinit, — mit Titansäure u. s. w. im Aeschinit, Mosandrit und Polymignit, — mit Tantalsäure u. s. w. im Euxenit, Fergusonit und Pyrochlor; — auch im Mikrolith und Tschewkinit.

Darstellung. Man zersetzt Chlorcerium, welches frei von Oxydul und Wasser ist, durch Kalium in der Hitze, und zieht das erzeugte Chlorkalium mit Weingeist oder Wasser aus. Mosander. — Um reines Chlorcerium zu erhalten, leitet man über, in einer 10 Zoll langen Glasröhre befindliches Schwefelcerium getrocknetes Chlorgas, erhitzt nach dem Austreiben aller Luft die Röhre mit der Weingeistlampe, bis die Zersetzung unter Erglimmen erfolgt, welches sich dann erhält ohne weitere Erhitzung von Aufsen. Nach völliger Zersetzung verjagt man den Chlorschwefel aus der Röhre durch Erwärmen im Strome des Chlorgases, entfernt dieses hierauf durch einen

Strom getrockneten Wasserstoffgases. Hierauf bringt man in den Anfang der Röhre ein Stück Kalium, erhitzt unter fortwährender Durchleitung von Wasserstoffgas zuerst gelinde, um den Steinöldampf fortzuführen, dann stärker, sowohl das Kalium, als das diesem zunächst befindliche Chlorcerium, so dass die vom Wasserstoffgas aufgenommenen Kaliumdämpfe zum Chlorcerium gelangen. Dieses zersetzt sich unter schwachem Erglühen; aber bei zu reichlicher Verdampfung des Kaliums unter heftigem Erglühen und schwacher Verpuffung. So oft das Kaliumstück verdampft ist, legt man nach dem Erkalten der Röhre ein frisches Stück hinein und fährt so fort, bis die Kaliumdämpfe unverändert durch die Röhre gehen. Nach dem Erkalten zerschneidet man die Röhre, damit sich die vom Kalium zurückgebliebenen kohligen Theile nicht dem Cerium beimengen. Aus der dunkelbraunen Masse zieht man durch Weingeist von 0,85 spec. Gew. das Chlorkalium aus, worauf man das Cerium schnell auswäscht und trocknet. Zieht man, statt mit Weingeist, mit Wasser aus, so entwickelt sich Wasserstoffgas und bildet sich etwas Ceriumoxydulhydrat, welches sich dem Cerium beimengt. — Chlorcerium, welches Oxydul beigemischt hält, liefert mit Kalium kein Cerium; dessgl. nicht solches, welches noch ein wenig Wasser hält; dasselbe gibt mit Kalium eine explosionsartige Zersetzung, und der Rückstand hält ein Gemisch von Chlorcerium mit Ceriumoxydul. Mosander. — 2. Chlorcerium, nach Weise 2) mit Salmiak bereitet, wird durch Kalium oder Natrium ohne Feuerentwicklung zersetzt. Man bringt daher in das zugeschmolzene Ende einer etwas starken Glasröhre eine Kugel Natrium, darüber Chlorcerium, darüber eine Natriumkugel u. s. f., erhitzt die Röhre zwischen Kohlenfeuer, bis sie anfängt weich zu werden, zerschneidet sie nach dem Erkalten in Stücke, wirft diese in ein Glas voll kaltes Wasser, wäscht das als graues schweres Pulver niederfallende Cerium wiederholt mit kaltem Wasser, welches frei von Kohlensäure ist, entfernt die hierbei gebildeten Flocken von oxydirtem Cerium durch Schlämmen, wäscht das Cerium zuletzt mit Weingeist und trocknet es rasch. Beringer.

Ceriumoxyd, im Kohlentiegel dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, liefert kein Metall, blofs Oxydul. Mosander, Beringer.

Vauquelin erhielt durch Weifsglühen des weinsauren Ceriumoxyduls in einem Kohlentiegel eine Legirung von Cerium mit Eisen in kleinen, weifsen, metallglänzenden Körnern, welche spröder und härter als Gusseisen waren, blättriges Gefüge zeigten, und so wenig betrugen, dass Vauquelin eine Verflüchtigung des gröfsten Theils des Ceriums vermuthete; diese von H. Davy und Laugier bezweifelte Flüchtigkeit des Metalls scheint durch Thomson und Children (*Ann. Phil.* 2, 147; auch *Schw.* 13, 108), welche kleesaures Cerium, im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, vollständig verflüchtigten, bestätigt.

Durch Glühen des ameisensauren Ceroxyduls in einer Glasröhre vor dem Löthrohr erhielt Göbel (*Schw.* 67, 78) Cerium, nur mit wenig Oxydul verunreinigt, als eine stahlgraue zusammengebackene Masse, zu einem grauen Pulver zerreibbar, welches unter dem Polirstahl wieder hier und da Metallglanz annahm, weder in erhitzter Salzsäure, noch Salpetersäure, aber in Salpeter-Salzsäure löslich. Nach Beringer lässt sich auf diese Weise kein Metall erhalten.

Clarke erhielt vor seinem Knallgasgebläse ein eisenfarbenes, sehr hartes Korn.

Eigenschaften. Graues Pulver, dem gepulverten Platinschwamm ähnlich, wird unter dem Polirstahl metallglänzend. Beringer. — Dunkelrothbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl matten Metallglanz mit graulicher Farbe erhält. Das Pulver ist um so mehr rosenroth, je mehr ihm Oxydul und Chlorcerium-Oxydul beigemengt ist. Mosander.

Verbindungen des Ceriums.

Cerium und Sauerstoff.

A. *Ceriumoxydul.* CeO.

Ceroxydul, Cereroxydul, weifses Ceriumoxyd, Klaproth's *Ochroiterde.*

Bildung. Das Cerium zersetzt kaltes Wasser sehr langsam, gleich dem Mangan ein übelriechendes Wasserstoffgas entwickelnd, und riecht daher auch an der Luft widrig; Wasser von 90 bis 100° zersetzt es unter lebhafter Gasentwicklung. Mosander. Hierbei entsteht Oxyd-Oxydul-Hydrat. Beringer. [Oder wohl Oxydulhydrat, welches sich durch den Sauerstoff der Luft höher oxydirt?] In, auch sehr stark verdünnten Säuren löst sich das Cerium rasch unter Wasserstoffgas-Entwicklung zu Ceroxydulsalz auf; auch mit Vitriolöl entwickelt es Wasserstoffgas, doch viel mehr bei Wasserzusatz. Mosander.

Ceroxyd, im Kohlentiegel dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, sintert zu Oxydul zusammen, welches unter dem Mikroskop kleine gelbliche durchscheinende Theilchen darstellt. Beringer. — Weder Kohle im Gebläsefeuer, noch mit Kaliumdampf beladenes Wasserstoffgas bei starker Rothglühhitze reducirt aus dem Cerium-Oxyd oder -Oxydul das Metall. Mosander.

Berechnung nach Hisinger.

Ce	46	85,19
O	8	14,81
CeO	54	100,00

CeO = 574,7 + 100 = 674,7. Berzelius.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Ceroxydul-Hydrat.*

Darstellung. 1. Klaproth kocht den gepulverten Cerit mit 5 Th. wässriger Salzsäure, dampft die Lösung zur Abscheidung der Kieselerde zur Trockne ab, löst sie wieder in Wasser, neutralisirt das Filtrat genau mit Ammoniak, fällt dann durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd, filtrirt und fällt durch Ammoniak das Ceroxydulhydrat. — 2. Hisinger u. Berzelius dampfen die Auflösung des gebrannten Cerits in Salpetersalzsäure zur Trockne ab, nehmen den Rückstand in Wasser auf, fällen das Filtrat durch Ammoniak, lösen den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, neutralisiren die Flüssigkeit durch Kali, und fällen durch einfach-weinsaures Kali weinsaures Ceroxydul. Dieses, gewaschen und getrocknet, lässt beim Glühen im bedeckten Tiegel Oxyd-Oxydul, woraus sich durch Lösen in Säuren und Fällen mit Ammoniak das Oxydulhydrat erhalten lässt. — 3. Berzelius dampft die Auflösung des geglühten Cerits in Salpetersalzsäure zur Trockne ab, erhitzt gelinde, nimmt in Wasser auf, fällt durch benzoesaures Ammoniak das Eisenoxyd, filtrirt, schlägt durch Ammoniak nieder, löst das gefällte Ceroxydoxydul-Hydrat in Salzsäure, dampft die Auflösung in einer Retorte ab, und glüht den Rückstand so lange, als

sich noch Chlor entwickelt. Das so erhaltene Einfach-Chlorcerium löst er in Wasser, worauf er durch Kali das Oxydulhydrat fällt. — 4. LAUGIER löst den Cerit in Salpetersalzsäure, dampft zur Trockne ab; nimmt in Wasser auf, filtrirt, fällt Ceroxydul und Eisenoxyd durch Ammoniak, und digerirt den Niederschlag mit überschüssiger Kleesäure, welche das Eisenoxyd vollständig auflöst, während sie mit dem Ceroxydul eine unauflösliche Verbindung erzeugt, aus der sich durch Ammoniak das Oxydulhydrat ausscheiden lässt. — 5. BERINGER dampft die Lösung des Cerits in erhitzter Salpetersalzsäure zur Trockne ab, zieht mit Wasser aus, fällt durch Hydrothion Kupfer und Wismuth, leitet durch das Filtrat Chlorgas, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, neutralisirt es mit kohlensaurem Natron, versetzt es dann mit essigsaurem Natron und kocht zur Fällung des Eisenoxyds, filtrirt und fällt das Ceroxydulhydrat durch Ammoniak, während Kalk und Kobalt gelöst bleiben. — 6. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 58, 202) befreit das Ceroxydul vom Eisenoxyd, indem er die neutrale salzsaure Lösung mit Kupferoxyd kocht, welches blofs das Eisenoxyd niederschlägt, worauf er aus dem Filtrate durch Hydrothiongas das Kupfer fällt, dann wieder filtrirt und das Cer durch Ammoniak niederschlägt. — 7. In derselben Absicht fällt DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 245) das Eisenoxyd in der Kälte durch kohlensauren Baryt, worauf er aus dem Filtrate den gelösten Baryt durch Schwefelsäure entfernt, wieder filtrirt und das Ceroxydul durch kohlensaures Kali fällt. — 8. Soll der Cerit durch Salpetersalzsäure völlig zersetzt werden, so muss er sehr fein gepulvert sein, und wiederholt mit frischen Mengen derselben behandelt werden; daher ist Vitriolöl vorzuziehen, jedoch gleich anfangs in grofsem Ueberschuss, weil er sonst damit unter starker Wärmeentwicklung zu einer steinharten Masse erstarrt, die mit Wasser nur schwierig aufzuweichen ist. Man erhitzt daher Ceritpulver mit überschüssigem Vitriolöl mehrere Stunden, zieht nach dem Erkalten die schwefelsauren Salze mit kaltem Wasser aus, weil sich in der Hitze schwerlösliches schwefelsaures Ceroxydul niederschlägt, hängt in das Filtrat, ohne es zuvor zu neutralisiren, Krystallrinden von schwefelsaurem Kali, bis es sich in der Kälte damit gesättigt hat, sammelt das gefällte schwefelsaure Ceroxydul-Kali auf dem Filter, wäscht es mit der kalten gesättigten Lösung des schwefelsauren Kali's, und schmelzt entweder das schwefelsaure Ceroxydul-Kali mit kohlensaurem Natron, worauf Wasser schwefelsaures Kali und Natron löst und Ceroxyd zurücklässt, oder setzt es, mit Kohle gemengt, der Weifsglühhitze aus, zieht aus dem Rückstand das Schwefelkalium mit Wasser, löst das zurückbleibende Schwefelcerium in verdünnter Salpetersäure, dampft ab und glüht, wodurch Cer-

oxyd erhalten wird. BERINGER. — MARX (*Schw.* 52, 481) empfiehlt, den Cerit auch vor der Behandlung mit Schwefelsäure zu glühen, wodurch er sehr mürbe und löslicher werde.

Alles auf eine dieser Weisen aus dem Cerit erhaltene Ceroxydul-Hydrat hält ungefähr 40 Proc. Lanthanerde nebst etwas Didymoxyd beigemengt. Zur Scheidung der Lanthanerde löst man das Ganze in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, glüht bis zur Verjagung der Salpetersäure, und behandelt das zurückbleibende Gemeng von Ceroxyd und Lanthanerde bei gelinder Wärme einige Stunden lang mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 50 bis 100 Th. Wasser. Die Lanthanerde löst sich mit sehr wenig Ceroxyd, und lässt Ceroxyd mit sehr wenig Lanthanerde und dem Didymoxyd ungelöst. MOSANDER. Die Scheidung ist desshalb unvollständig, weil das gefällte Oxydgemenge häufig etwas basisches Salz oder ein Alkalisalz enthält; desshalb löse man das durch Salpetersäure vom meisten Lanthan befreite Ceroxyd in Salzsäure, neutralisire die Lösung möglichst genau mit Ammoniak, füge essigsaures Ammoniak hinzu, fälle durch kleesaures Ammoniak, sammle das kleesaure Ceroxydul auf einem doppelten Filter (weil es durch ein einfaches mit hindurchläuft), glühe es nach dem Auswaschen und Trocknen, und behandle es nohmals mit verdünnter Salpetersäure, um den Rest der Lanthanerde zu entziehen. TH. SCHEERER (*Pogg.* 56, 498).

Indem diese Beimengung von Lanthanerde bis auf die neueste Zeit übersehen wurde, beziehen sich alle hier zusammengestellte Angaben über die Verbindungen des Ceriums auf das Lanthan-haltige, selbst die von MOSANDER. Nur die Versuche von BERINGER und RAMMELSBERG sind mit lanthanfreiem Cerium angestellt. Aber bei der grofsen Aehnlichkeit der beiden Metalle scheint es, dass die Angaben durch die Untersuchung der reinen Ceriumverbindungen keine grofse Abänderungen erleiden werden.

Noch eine andere, bis dahin übersehene Verunreinigung der Ceriumverbindungen ist kürzlich durch MOSANDER (*Pogg.* 56, 503) entdeckt. Diese ist das *Didym*, ein, wie es scheint, dem Mangan nahestehendes Metall. Das Wenige bis jetzt darüber Mitgetheilte möge hier eingeschaltet werden:

Das Didymoxyd ist braun; durch heftiges Glühen wird es schmutzig-weifs, ohne dabei sein Gewicht merklich zu ändern. Das schwefelsaure Didymoxyd ist rosen- und amethyst-roth. Das Didymoxyd ertheilt dem Ceroxyd seine braune Farbe und den Salzen der Yttererde ihre rothe. MOSANDER.

Das Ceroxydulhydrat ist ein weifses Pulver, welches an der Luft durch Oxydation schnell gelb wird. BERZELIUS.

b. Mit Säuren bildet das Ceroxydul die *Ceroxydulsalze*. Das Ceroxydulhydrat löst sich leicht in Säuren. Die unauflöslichen Ceroxydulsalze sind weifs; die löslichen geben mit weniger Wasser eine amethystrothe, mit mehr eine farblose

Lösung. Die rothe Farbe rührt weder von Kobalt noch von Mangan her, BERINGER; vielleicht von Didym. Die löslichen schmecken süfs, schrumpfend und röthen auch bei völliger Sättigung der Säure Lackmus. Alle Ceroxydulsalze, deren Säure flüchtig oder leicht zerstörbar ist, verlieren ihre Säure beim Glühen, nur nicht das schwefelsaure Ceroxydul-Kali. — Aus den gelösten Ceroxydulsalzen fällen Ammoniak und Kali das Oxydulhydrat in weifsen voluminosen Flocken, die sich im Ueberschuss des Alkali's nicht wieder lösen. Eben so wirken Hydrothion-Alkalien unter Freiwerden des Hydrothions. — Einfach- und zweifach-kohlensaures Ammoniak oder Kali fällt kohlensaures Oxydul in weifsen Flocken, die sich im Ueberschuss des kohlensauren Alkali's ein wenig lösen. — Phosphorsaures Natron fällt aus den neutralen Salzen weifses phosphorsaures Oxydul, leicht in Salpetersäure löslich. — Eine gesättigte Lösung des schwefelsauren Kali's fällt aus den nicht zu verdünnten Ceroxydulsalzen sogleich oder nach einiger Zeit krystallisch-körniges schwefelsaures Ceroxydul-Kali. — Arsensaures Kali gibt einen weifsen Niederschlag. — Kleesäure und kleesaure Alkalien fällen, wenn die Säure des Cersalzes nicht zu sehr vorherrscht, weifses, anfangs käsiges, dann feinpulvrig werdendes, kleesaures Ceriumoxydul, nur in einem grofsen Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure löslich. — Weinsaures Kali gibt einen leicht in Säuren löslichen Niederschlag. — Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak erzeugt bei höchstens 100facher Verdünnung einen weifsen käsigen Niederschlag. — Einfach-Cyaneisenkalium fällt weifses Cyaneisencerium, in Salpetersäure löslich. — Keine Fällung bewirken: Hydrothion, Zink, Eisen, kohlensaurer Baryt, Strontian oder Kalk, Anderthalb-Cyaneisenkalium und Galläpfeltinctur.

B. *Ceriumoxyd-Oxydul.*

Bildet sich beim Glühen des Oxyds mit Wasserstoffgas, und beim heftigen Glühen des kohlensauren oder kleesauren Oxyduls (wobei diese Säuren etwas Sauerstoff an das Oxydul abtreten) in einer Retorte. — Citronengelbes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, zu Oxyd verbrennt, und sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor löst. BERZELIUS. Verdünnte Säuren ziehen das Oxydul aus, und lassen das Oxyd zurück. BERINGER.

Da 100 Th. lanthanfreies Ceroxyd bei der Reduction durch Wasserstoffgas zu Oxyd-Oxydul 1,176 Th. Sauerstoff verlieren, so ist dieses $= CeO + 4(Ce^2O^3)$. BERINGER.

Das *Ceriumoxydoxydul-Hydrat* bildet sich, nach VAUQUELIN neben etwas kohlensaurem Oxydul, beim Aussetzen des Oxydulhydrats an die Luft, als eine gelbe Materie. BERZELIUS.

C. *Ceriumoxyd.* Ce^2O^3.

Bildung. Das an der Luft erhitzte Metall verbrennt mit glänzender Flamme und lebhaftem Funkensprühen zu Oxyd. MOSANDER, BERINGER. Oxydulhydrat und Oxyd-Oxydul verwandeln sich, an der Luft geglüht, in Oxyd. Beim Glühen des salpetersauren Ceriumoxyduls erhält man das Oxyd als Rückstand.

Eigenschaften. Im reinen Zustande weifses oder kaum gefärbtes Pulver; unschmelzbar, geschmacklos. MOSANDER. Das gewöhnliche, Didym-haltige Oxyd ist braunroth, nach KARSTEN von ungefähr 5,6059 spec. Gewicht.

Berechnung nach HISINGER.

2 Ce	92	79,31
3 O	24	20,69
Ce^2O^3	116	100,00

$Ce^2O^3 = 1149,4 + 300 = 1449,4$. BERZELIUS.

Zersetzungen. Durch Glühen mit Wasserstoffgas in Oxydoxydul. BERZELIUS. Bei schwachem Glühen in Wasserstoffgas entfärbt sich das Oxyd, aber nur mit unbedeutendem Gewichtsverlust. BERINGER. — Durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure in salzsaures Oxydul unter Entwicklung von Chlorgas.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Das *Hydrat* wird aus den Ceroxydsalzen durch fixe Alkalien als eine schleimige, hellgelbe, beim Trocknen dunkler werdende Materie gefällt. BERZELIUS. Das didymfreie Hydrat ist schwefelgelb. MOSANDER.

b. In Säuren ist das Oxyd leicht, jedoch nur in geringer Menge löslich. Die Ceroxydsalze sind in festem Zustande gelb oder roth, ihre Lösung ist gelb oder rothgelb und schmeckt säuerlich süfs und sehr herb. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie unter Chlorentwicklung in Oxydulsalze verwandelt. Fixe Alkalien fällen aus ihrer Lösung das reine Hydrat; Ammoniak meistens ein basisches Salz; und schwefelsaures Kali ein gelbes Doppelsalz.

Cerium und Kohlenstoff.

Kohlenstoff-Cerium? — Durch heftiges Glühen des mit Oel befeuchteten Ceroxyduls in einer Porcellanretorte erhielt LAUGIER eine schwarze, glänzende Materie, vom Gewichte des angewandten Oxyduls, welche sich von selbst an der Luft entzündete und zu braunem Oxyd verbrannte. — Kleesaures Ceroxydul, in einer Porcellanretorte schwach geglüht, dann mit Säure behandelt, lässt ein braunschwarzes, darin unlösliches Pulver, welches, an der Luft erhitzt, mit Lebhaftigkeit zu Ceroxyd von gleichem Gewicht verglimmt. Hiernach wäre es CeC^2, sofern $2CeC^2$ und Ce^2O^3 gleichviel wiegen. Ein ähnliches schwarzes Pulver erhält man bei gelindem Glühen des weinsauren Ceroxyduls. MOSANDER.

A. *Kohlensaures Ceriumoxydul.* — Ceriumoxydulhydrat zieht die Kohlensäure aus der Luft und aus dem Wasser an sich und verwandelt sich in ein weifses körniges Pulver;

der aus Ceroxydulsalzen mit kohlensauren Alkalien erhaltene Niederschlag zeigt nach dem Trocknen silberglänzendes Ansehen und ist sehr leicht. VAUQUELIN. Der Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak erscheint anfangs in weifsen amorphen Flocken, diese verwandeln sich aber unter der Flüssigkeit in 3 Tagen in glänzende Krystallschuppen, die sich auf dem Filter zu einer silberglänzenden, leicht vom Filter abzunehmenden Masse vereinigen. BERINGER.

	Berechnung.		BERINGER.	KLAPROTH.	HISINGER.	VAUQUELIN.
CeO	54	52,43	53,31	65	57,9	57
CO^2	22	21,36	21,91	23	42,1	43
3 HO	27	26,21	24,78	12		
$CeO, CO^2 + 3Aq$	103	100,00	100,00	100	100,0	100

Bei abgehaltener Luft hält das Salz gelindes Glühen ohne Zersetzung aus, und wird bei stärkerem unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu Oxyd-Oxydul; bei hinzutretender Luft erfolgt die Zersetzung leichter, und es bleibt Oxyd. HISINGER u. BERZELIUS. — Das Salz ist in Wasser und wässriger Kohlensäure unlöslich. VAUQUELIN.

B. *Kohlensaures Ceriumoxyd.* — Durch doppelte Affinität. — Schmutzig-weifs. Leicht in Wasser löslich.

	Berechnung.		HISINGER.
Ce^2O^3	116	63,74	63,83
$3 CO^2$	66	36,26	36,17
$Ce^2O^3, 3CO^2$	182	100,00	100,00

Cerium uud Phosphor.

A. *Phosphor-Cerium.* — Cerium, mit Phosphor bis zu dessen Siedpunct erhitzt, verbindet sich nicht damit. MOSANDER. — Leitet man über, in einer Porcellanröhre weifsglühendes Ceroxyd Phosphorwasserstoffgas und lässt bei abgehaltener Luft erkalten, so erhält man ein graues Pulver, wohl ein Gemenge von Phosphor-Cerium und phosphorsaurem Ceroxydul. An der Luft erhitzt, wird es allmälig weifs; selbst in den concencentrirtesten Säuren löst es sich nur schwierig und ohne Gasentwicklung, als phosphorsaures Ceroxydul. MOSANDER.

B. *Phosphorsaures Ceriumoxydul.* — Durch Fällung eines aufgelösten Ceroxydulsalzes mittelst der Phosphorsäure oder eines phosphorsauren Salzes. — Weifses Pulver; unlöslich in Wasser und in wässriger Phosphorsäure, wenig in Salz- und Salpeter-Säure. HISINGER u. BERZELIUS. Es wird bei heftigem Glühen im Kohlentiegel weder geschmolzen, noch reducirt, sondern backt nur zusammen. MOSANDER.

Findet sich unrein im *Monazit* und *Edwardsit*, welche dasselbe Fossil zu sein scheinen. *Monazit:* Fig. 85, nebst Abstumpfung der Ecke zwischen u', u und i; i : u = 100°; u' : u = 95° 30'; i : *a* =

137° 30'; i zu der Fläche zwischen u[1], u und i = 140° 30'; i:f = 125°. Brooke (*Phil. Mag. Ann.* 10, 189). — Schiefe rhombische Säule von 4,922 bis 5,019 spec. Gew. Breithaupt. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung, mit Rücklassung eines weifsen Pulvers. Hält 1,68 Kalk, 26,00 Ceroxyd, 23,40 Lanthanerde, 1,86 Manganoxydul, 17,95 Thorerde, 2,10 Zinnoxyd, 28,50 Phosphorsäure, Spuren von Kali und Titanoxyd (Ueberschuss 1,49). Kersten (*Pogg.* 47, 385). — *Edwardsit:* Schiefe rhombische Säule, die Basis schief auf die scharfe Seitenkante gesetzt, deren Winkel = 85°, und welche abgestumpft ist. Spaltbar nach der Basis und nach der längern Diagonale; von 4,2 bis 4,6 spec. Gew.; vor dem Löthrohr an den Kanten zu klarem Glas schmelzbar; wenig durch Salpetersalzsäure angreifbar. Hält 56,53 Ceroxydul, 4,44 Alaunerde, 7,77 Zirkonerde, 3,33 Kieselerde, 26,66 Phosphorsäure, Spuren von Bittererde, Süfserde und Eisenoxydul (Verlust 1,27). Shepard (*Sill. amer. J.* 32, 162; auch *J. pr. Chem.* 12, 185). vgl. G. Rose (*Pogg.* 49, 223).

Cerium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelcerium.* — 1. Cerium, in Schwefeldampf erhitzt, nimmt ihn unter Feuerentwicklung auf. — 2. Schwefelkohlenstoff-Dampf, über glühendes kohlensaures Ceroxydul (oder über Ceroxyd, Beringer) geleitet, verwandelt es in mennigrothes lockeres Schwefelcerium. — 3. Glüht man 1 Th. Ceroxyd mit 3 Th. Kalischwefelleber in einem bedeckten Gefäfse ½ Stunde lang heftig und zieht das Schwefelkalium mit Wasser aus, so bleibt das Schwefelcerium in fettig anzufühlenden, bald gelbgrünen, bald goldgelben, dem Musivgold ähnlichen feinen Krystallschuppen, unter der Linse mit gelber Farbe durchscheinend. Bei jedesmaligem Erhitzen des Schwefelceriums in einem Gase, welches nicht zersetzend wirkt, geht seine gelbe Farbe durch Roth in Dunkelroth und Schwarz über, beim Erkalten wieder in Gelb. Es scheint nicht die Elektricität zu leiten. — Glüht man, statt des Ceroxyds, gewässertes Chlorcerium mit Schwefelleber, so bleibt das Schwefelcerium beim Auflösen der Schwefelleber in Wasser als schuppiges Pulver, welches, so lange es in Wasser vertheilt ist, schmutzig-gelb aussieht, aber, wenn es sich zu Boden gesetzt hat, oder getrocknet ist, schmutzig-roth erscheint.

	Berechnung.		Mosander.
Ce	46	74,19	74
S	16	25,81	26
CeS	62	100,00	100

Das Schwefelcerium hält sich unverändert in Luft und Wasser. An der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Glühen und verbrennt mit blauer Flamme und Entwicklung von schwefliger Säure zu basisch schwefelsaurem Ceroxyd. — In einem Strom von Chlorgas erhitzt, zerfällt es in Chlorcerium und Chlorschwefel. — Es wird durch Glühen in Ioddampf oder Kaliumdampf, so wie durch Erhitzen mit Phosphor nicht zersetzt. — Es wird durch die schwächsten Säuren unter Entwicklung von Hydrothiongas und ohne Abscheidung von Schwefel zu einem Ceroxydulsalze gelöst. Nur das nach 3)

bereitete setzt beim Auflösen in Säuren 1 bis 2 Proc. Schwefel ab, der jedoch nur durch Zersetzung eines Theils der Schwefelleber durch lufthaltiges Wasser mechanisch beigemengt war, und sich durch Erhitzen des Schwefelceriums in Wasserstoffgas entfernen lässt. — In wässrigem Kali verwandelt sich das Schwefelcerium in ein grünes Pulver, welches Schwefelcerium - Ceriumoxydul zu sein scheint. MOSANDER.

B. *Anderthalb-Schwefelcerium.* — Nicht für sich, sondern blofs in Verbindung mit elektronegativeren Schwefelmetallen bekannt.

C. *Schwefelcerium - Ceriumoxydul.* — Man destillirt kohlensaures Ceriumoxydul mit Schwefel, oder glüht es in einem Strome von Hydrothiongas. — Aepfelgrünes Pulver. — Löst sich in Säuren unter Entwicklung von Hydrothionsäure und Abscheidung von Schwefel. Hält meistens etwas basisch-schwefelsaures Oxydul beigemengt. BERZELIUS.

D. *Schwefligsaures Ceriumoxydul.* — Durch Auflösen des kohlensauren Oxyduls in wässriger schwefliger Säure. — Krystallisirt in blass amethystfarbenen Nadeln. KLAPROTH.

E. *Unterschwefelsaures Ceriumoxydul.* — Man löst das kohlensaure Oxydul in wässriger Unterschwefelsäure, und lässt an der Luft verdunsten. — Feine, farblose, luftbeständige, 4seitige Säulen, nach Abzug des Wassers, 42,79 Oxydul auf 57,21 Säure haltend. HEEREN.

F. *Schwefelsaures Ceriumoxydul.* — a. *Basisches.* — 1. Bleibt beim Glühen des Salzes b in verschlossenen Gefäfsen zurück. — 2. Wird aus der Lösung von Salz b durch überschüssiges Ammoniak gefällt. Selbst Kali entzieht nicht alle Schwefelsäure. HISINGER u. BERZELIUS.

b. *Einfach.* — Durch Auflösen des kohlensauren Ceroxyduls in kalter verdünnter Schwefelsäure, oder auch nach BERTHIER des Ceroxyds in wässriger schwefliger Säure, Abdampfen zur Krystallisation und Entwässern der erhaltenen Krystalle. — Das wasserfreie Salz ist ein weifses Pulver. Von süfs-herbem und wenig sauren Geschmack. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, lässt es basisch-schwefelsaures Oxydul, bei Luftzutritt basisch-schwefelsaures Oxyd. HISINGER u. BERZELIUS.

	Trocken.		RAMMELSBERG.	BERINGER.
CeO	54	57,45	57,306	57,442
SO^3	40	42,55	42,694	42,558
CeO, SO^3	94	100,00	100,000	100,000

Verbindungen mit Wasser. — Das entwässerte Salz erhärtet, mit wenig Wasser übergossen, unter starker Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, die sich nur schwierig löst. OTTO.

α. Anderthalb-gewässert. — Die Auflösuug des Salzes in kaltem Wasser setzt bei jedesmaligem Kochen das Salz *α* in kleinen blassrothen Krystallen ab, die sich bei jedesmaligem Erkalten der Flüssigkeit wieder lösen. Durch Abgiefsen der kochenden Flüssigkeit erhält man sie für sich. OTTO (*Pogg.* 40, 404).

β. Dreifach-gewässert. — Krystallisirt beim allmäligen Verdunsten der wässrigen Lösung. — Blass amethystrothe Säulen, HISINGER u. BERZELIUS, KLAPROTH; farblose Krystalle, VAUQUELIN. Gerade rhombische Säulen, mit 2 abgestumpften Seitenkanten, und mit 2 Flächen, auf die andern 2 Seitenkanten gesetzt, zugeschärft. MARX (*Schw.* 52, 481).

Das schwefelsaure Ceroxydul löst sich schwierig in Wasser, mit blassrother Farbe.

Anderthalb-gewässert.			OTTO.	Dreifach-gewässert.			OTTO.
2 CeO	108	50,23		CeO	54	44,63	
2 SO^3	80	37,21	36,94	SO^3	40	33,06	
3 HO	27	12,56	12,58	3 HO	27	22,31	22,5
$2(CeO,SO^3)+3Aq$	215	100,00		CeO,SO^3+3Aq	121	100,00	

G. *Schwefelsaures Ceriumoxyd.* — a. *Ueberbasisch.* — Durch Digestion von b mit Ammoniak. — Hell fleischrothes Pulver. BERZELIUS.

b. *Basisch.* — 1. Durch Glühen des schwefelsauren Ceroxyduls an der Luft, oder durch Glühen des Salzes c. BERZELIUS. — 2. Durch Verbrennen des Schwefelceriums. MOSANDER. — Dunkelziegelrothes Pulver. — Durch stärkeres Glühen nicht zersetzbar. Löst sich in Salzsäure mit röthlichgelber Farbe, und wird daraus durch Alkalien unverändert gefällt.

c. *Dreifach.* — $Ce^2O^3,3SO^3$. — Die citrongelbe Lösung des Ceroxyds in verdünnter Schwefelsäure gibt beim langsamen Abdampfen citrongelbe Säulen, die an der Luft unter Verlust ihrer Farbe langsam verwittern. HISINGER u. BERZELIUS.

Hydrothiocarbon-Kalk fällt nicht das salzsaure Ceroxydul; erst nach einigen Stunden setzen sich weifse Flocken ab. BERZELIUS.

Cerium und Selen.

A. *Selen-Cerium.* — Man zersetzt in einer Porcellanröhre glühendes selenigsaures Ceroxydul durch einen Strom Wasserstoffgas. Ist Ceroxydsalz beigemengt, so geht mit dem Wasserstoffgas etwas Selen fort. — Bräunliches Pulver, beständig einen widrigen Geruch nach Hydroselen ausstofsend. — Gibt, an der Luft erhitzt, ein Sublimat von seleniger Säure, und lässt ein weifses, sehr schwer in Säuren lösliches Pulver, wohl basisch-selenigsaures Ceroxyd. Löst sich in den schwächsten Säuren unter Entwicklung von Hydroselen. Verändert sich nicht im Wasser. BERZELIUS.

Wässrige Ceroxydulsalze geben mit Hydroselen-Alkalien einen blassrothen Niederschlag, der sich an der Luft durch Zersetzung dunkler färbt. BERZELIUS. Wohl *gewässertes Selen-Cerium*, oder *Hydroselen-Ceroxydul.*

B. *Selenigsaures-Ceriumoxydul.* — a. *Einfach.* — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Zweifach.* — Das einfach-saure Salz löst sich in wässriger seleniger Säure. BERZELIUS.

C. *Selenigsaures Ceriumoxyd.* — a. *Einfach.* — Citronengelbes Pulver, welches im Feuer die Säure verliert.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen von a in wässriger seleniger Säure. Die Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem gelben Firniss ein, der beim Erhitzen unter Verlust von Wasser weifs, undurchsichtig und krystallisch wird. In Wasser löslich. BERZELIUS.

Cerium und Iod.

Iod-Cerium? — Die Lösung des Ceroxyduls in wässrigem Hydriod färbt sich beim Abdampfen unter Abscheidung von Iod, und lässt nach dem Glühen Ceroxyd. BERINGER.

Cerium und Brom.

A. *Brom-Cerium* und *Hydrobrom-Ceroxydul.* — Die farblose Lösung des Ceroxyds in wässrigem Hydrobrom liefert beim Abdampfen keine Krystalle, entwickelt bei weiterm Abdampfen Hydrobrom und lässt einen festen, sehr zerfliefslichen Rückstand, der beim Erhitzen zähe, dann wieder fest wird, bei heftigem Glühen einen Theil des Broms verliert, und in Wasser unlösliches *Bromcerium-Ceroxydul* lässt, welches mit Salpetersäure Brom entwickelt. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 393).

B. *Bromsaures Ceroxydul.* — Man fällt die gesättigte heifse Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls durch die angemessene Menge von bromsaurem Baryt, und verdunstet das Filtrat in der Evaporationsglocke über Vitriolöl. — Farblose (hier und da gelbe) blättrige und strahlige Krystalle, auch bei längerem Stehen in der Glocke nicht verwitternd, beim Glühen Ceroxyd lassend, leicht in Wasser löslich. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 63).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
CeO	54	23,85	24,08
BrO^5	118,4	52,30	
6 HO	54	23,85	
CeO,BrO^5+6Aq	226,4	100,00	

Cerium und Chlor.

A. *Chlor-Cerium.* — Das Cerium, in Chlorgas erhitzt, verbrennt lebhaft. Mosander. Chlorgas über glühendes Ceroxyd geleitet, bildet Chlorcerium, dem jedoch Oxyd beigemischt bleibt; auch sublimirt sich ein wenig weifses Oxychloret. Beringer. — 1. Man zersetzt erhitztes Schwefelcerium durch trocknes Chlorgas (II, 250—251). Ist vor dem Erhitzen des Schwefelceriums nicht alle Luft durch das Chlorgas verdrängt, so erhält man ein unschmelzbares Gemisch von Chlorcerium und Ceroxydul. Mosander. — 2. Man dampft die Lösung des Ceroxyduls in Salzsäure nach dem Zusatz von Salmiak ab, und verjagt letzteren nebst dem Rest des Wassers durch stärkeres Erhitzen, am besten in einer Glasröhre, durch die man einen starken Strom von trocknem Chlorgas leitet. Beringer.

Weifs, poros, in der Rothglühhitze schmelzbar. Mosander. Halbgeschmolzene Masse. Beringer. — Kalium und Natrium zersetzen es in der Hitze, Mosander, und zwar ohne merkliche Feuerentwicklung, Beringer. Es löst sich ohne Rückstand in Wasser.

	Berechnung.		Beringer.	Oder:			Hisinger.
Ce	46	56,51	56,55	CeO	54	66,34	66,376
Cl	35,4	43,49	43,45	MuO^2	27,4	33,66	33,624
CeCl	81,4	100,00	100,00		81,4	100,00	100,000

Gewässertes Chlorcerium oder *salzsaures Ceriumoxydul.* — Die Lösung des gewässerten oder kohlensauren Ceroxyduls oder des Ceroxyds in kochender Salzsäure wird zur Syrupdicke abgedampft. — Blass rosenrothe Krystalle, Vauquelin, Beringer; farblose 4seitige Säulen, Hisinger u. Berzelius. — Die Krystalle, in einer Retorte erhitzt, verlieren erst Wasser, dann Salzsäure (wenn salzsaures Ceroxyd beigemischt ist, zugleich Chlor), und lassen ein Chlorcerium-Ceroxydul. Berzelius.

Das trockne und das gewässerte Chlorcerium zerfliefst an der Luft. Die wässrige Lösung ist farblos, färbt sich aber an der Luft durch Bildung von Ceroxydsalz bald gelb. Seine Lösung in Weingeist verbrennt mit grüner, funkelnder Flamme. Berzelius.

B. *Chlorcerium-Ceroxydul.* — 1. Bleibt beim Erhitzen des gewässerten Chlorceriums in einer Retorte zurück. Berzelius. — 2. Entsteht bei der Zersetzung des Schwefelceriums durch Chlor, wenn nicht alle Luft ausgeschlossen ist. Mosander. — Weifs. Wird, befeuchtet, an der Luft bald gelb. Löst sich nicht in Säuren. Lässt sich durch Glühen mit Alkalien zersetzen. Berzelius. Lässt, an der Luft stark geglüht, reines Oxyd. Beringer.

C. *Gewässertes Anderthalb-Chlorcerium* oder *salzsaures Ceriumoxyd.* — Die rothgelbe Lösung des Ceroxyds in kalter Salzsäure entwickelt, wenn sie überschüssige Säure

hält, bei der geringsten Erwärmung Chlorgas, wird goldgelb und hält jetzt ein Gemisch von Einfach- und Anderthalb-Chlorcerium (oder salzsaures Ceriumoxyd-Oxydul) gelöst; nach längerm Kochen bleibt wässriges Einfach-Chlorcerium. Berzelius.

Cerium und Fluor.

A. *Einfach-Fluorcerium.* — Durch Fällen des salzsauren Ceriumoxyduls mit flusssaurem Alkali. — Weifs, nicht in Wasser löslich. Berzelius. Wird in der Hitze durch ein Gemenge von Wasserstoffgas und Kaliumdampf nur theilweise reducirt. Mosander.

B. *Anderthalb-Fluorcerium.* — Auf entsprechende Weise erhalten. Gelb, nicht in Wasser löslich. — Kommt, mit halb so viel Einfach-Fluorcerium gemischt, in 6seitigen Säulen vor; ferner mit Fluor-Yttrium und Fluor-Calcium als *Ytterocerit.*

Gewässertes Anderthalb-Fluorcerium-Ceroxyd oder *anderthalbflusssaures Ceroxyd* ($Ce^2F^3, Ce^2O^3 + 3Aq = 2Ce^2O^3, 3HF$) findet sich als *basisches Fluorcerium.*

Cerium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Ceriumoxydul.* — Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung liefert farblose Tafeln. Berzelius. Beringer erhielt keine Krystalle, Vauquelin blofs bei überschüssiger Säure. Lässt beim Glühen Ceroxyd. Löst sich leicht in Wasser und in 2 Th. Weingeist. Vauquelin.

B. *Salpetersaures Ceriumoxyd.* — Das Oxyd löst sich in der Salpetersäure schwierig und langsam mit röthlichgelber Farbe auf, die beim Verdünnen der Auflösung verschwindet. Klaproth. Beim Abdampfen erhält man eine rothgelbe, honigähnliche, krystallische Masse, an der Luft Wasser anziehend. Berzelius.

C. *Kohlensaures Ceroxydul-Ammoniak.* — Das kohlensaure Ceroxydul löst sich ein wenig in wässrigem kohlensauren Ammoniak auf. Berzelius.

D. *Schwefelsaures Ceroxydul-Ammoniak.* — Die Lösung der 2 einfachen Salze trübt sich nicht sogleich beim Vermischen, setzt aber in 24 Stunden kleine Krystalle ab. Auch fällt das Doppelsalz beim Kochen der Lösung als ein Krystallpulver nieder, welches durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt wird. — Blassrosenrothe stumpfe Rhomboeder, ziemlich leicht in Wasser löslich. Beringer.

Cerium und Kalium.

Die Ceriumoxyde sind weder auf nassem, noch auf trocknem Wege mit Kali verbindbar.

A. *Kohlensaures Ceriumoxydul-Kali.* — Das Ceroxydul lässt sich mit kohlensaurem Kali zusammenschmelzen; die Verbindung löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf; dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen des Oxydulhydrats oder des kohlensauren Oxyduls in wässrigem kohlensauren Kali. Säuren fällen das Oxydul. Hisinger u. Berzelius.

B. *Kohlensaures Ceroxyd-Kali.* — Kohlensaures Kali löst etwas Ceroxydhydrat auf. Berzelius.

C. *Schwefelsaures Ceriumoxydul-Kali.* — Fällt nieder, so wie ein aufgelöstes Ceroxydulsalz mit Schwefelsäure und Kali zugleich zusammentrifft. Z. B. die concentrirte Lösung eines Ceroxydulsalzes mit der des schwefelsauren Kali's oder mit krystallisirtem schwefelsauren Kali zusammengebracht. Die Fällung erfolgt auch bei überschüssiger Säure, nicht bei grofser Verdünnung. In der Lösung etwa befindliches Eisenoxyd wird nach Th. Scheerer vom Doppelsalze mit niedergerissen und ertheilt demselben eine gelbe Farbe. — Fällt, wenn man in die Lösung eines Ceroxydulsalzes eine Krystallrinde von schwefelsaurem Kali hängt, so dass die Rinde noch aus der Flüssigkeit herausragt, vollständig als weifses Krystallpulver nieder, welches, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, in kochendem gelöst, daraus in kleinen blass rosenrothen Krystallen anschiefst. Berzelius. Das durch die Krystallrinde gefällte Doppelsalz hält etwas überschüssiges schwefelsaures Kali, welches durch das Auswaschen und Umkrystallisiren nicht ganz beseitigt wird. Beringer. Schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung. Berzelius. Schmelzt man das Doppelsalz mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron, und zieht mit Wasser aus, so bleibt Ceroxyd, frei von Schwefelsäure, aber schwierig in kochender Salzsäure löslich. Beringer. Aus der heifsen wässrigen Lösung fällt überschüssiges ätzendes oder kohlensaures Kali Oxydulhydrat, welchem basisch-schwefelsaures Oxydul beigemengt ist, wenn man das Gemisch nicht längere Zeit digerirt oder kocht, wodurch alle Schwefelsäure entzogen wird. Schwefelsäure und andere Säuren lösen das Doppelsalz, indem sie das einfach-schwefelsaure Kali in zweifach-saures verwandeln. Kochendes Wasser löst das Salz ziemlich, kaltes wenig, solches, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist, gar nicht. Berzelius.

D. *Schwefelsaures Ceriumoxyd-Kali.* — Bildet sich beim Vermischen des schwefelsauren Ceroxyds mit wenig Kali oder schwefelsaurem Kali als ein pomeranzengelber, schwierig in Wasser löslicher Niederschlag. Hisinger u. Berzelius. Schiefst aus der Lösung in heifsem Wasser in dunkelgelben Krystallen an. Aus der Lösung fällt überschüssiges Kali das reine Oxyd, dagegen Ammoniak und kohlensaures Ammoniak oder Kali Schwefelsäure-haltendes. Berzelius. — Das Doppelsalz fällt aus der Lösung des Ceroxyds in

Salpetersäure bei Zusatz von Kali schwefelgelb nieder; kocht man die salpetersaure Lösung zuvor, oder versetzt sie mit Salzsäure, so gibt schwefelsaures Kali einen weifsen Niederschlag. Th. Scheerer (*Pogg.* 56, 499).

Cerium und Natrium.

Die Ceriumoxyde vereinigen sich nicht mit reinem Natron.

A u. B. Das Oxydul und das Oxyd bilden mit wässrigem kohlensauren Natron eine ähnliche Verbindung, wie mit kohlensaurem Kali. — Es lässt sich vor dem Löthrohr nicht damit zusammenschmelzen.

C u. D. Borax oder phosphorsaures Natron-Ammoniak geben mit dem Oxyd ein klares Glas, welches in der Hitze tief roth, in der Kälte farblos ist, welches durch die innere Flamme entfärbt wird, und welches bei Ueberschuss von Oxyd zu einem gelben Schmelz wird. Berzelius.

E. *Schwefelsaures Ceroxydul-Natron.* — Aus einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul fällt eine gesättigte Glaubersalzlösung unter Trübung das Doppelsalz; beim Erhitzen des Gemisches bis zum Sieden wird das Cerium vollständig gefällt. Auch wenn man Glaubersalz-Krystalle in die Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls hängt, scheidet sich fast alles Cerium als Doppelsalz ab. Beringer.

	Berechnung.		Beringer.
NaO	31,2	12,04	12,694
2 CeO	108	41,67	41,248
3 SO^3	120	46,29	46,058
$NaO,SO^3+2(CeO,SO^3)$	259,2	100,00	100,000

Fernere Verbindung des Ceriums.

Mit Eisen.

NEUNTES CAPITEL.

LANTHAN.

Mosander. *Pogg.* 46, 648; 47, 207; 56, 504.

Geschichte. Mosander entdeckte 1839, dass das bis dahin dargestellte Ceroxyd (aufser dem Didymoxyd) ein anderes Metalloxyd beigemengt enthalte, welches er wegen seines langen Verborgenbleibens (nach λανθάνειν) Lanthan nannte.

Vorkommen. Wie es scheint, ein allgemeiner Begleiter des Ceriums. Findet sich namentlich als Lanthanerde im Cerit, Euxenit, Monazit, Gadolinit von Ytterby, Tschewkinit und Mosandrit.

Darstellung. Man dampft die Lösung der Lanthanerde in Salzsäure zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand, um ihn völlig zu entwässern, in einem Strom von salzsaurem Gas, zersetzt das Chlor-Lanthan durch Erhitzen mit Natrium, zieht durch Weingeist von 0,833 spec. Gew. das erzeugte Chlornatrium aus, schlämmt die etwa erzeugte Lanthanerde vom Metall ab, und trocknet das Metallpulver durch Pressen zwischen Fliefspapier, dann im Vacuum über Vitriolöl. Mosander.

Eigenschaften. Dunkelbleigraues, weiches, zusammendrückbares Metallpulver. Mosander.

Atomgewicht: 44,3 Rammelsberg, 36,15 Choubine, 36,1 Otto. Es ist niedriger, als das des Ceriums. Mosander.

Verbindungen des Lanthans.

Lanthan und Sauerstoff.

A. *Lanthanerde.* LaO.

Lanthanoxyd.

Bildung. Das Lanthan oxydirt sich an der Luft langsam zu Erde. Es entwickelt in kaltem Wasser langsam Wasserstoffgas, in warmem rasch, ein schleimiges Hydrat der Erde bildend. Mosander.

Darstellung. Man löst das aus Cerit nach einer der Weisen 1 bis 8 (II, 252—254) dargestellte Lanthan-haltende Ceroxydulhydrat oder Ceroxyd in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, glüht bis zur Verjagung der Salpetersäure, behandelt den gepulverten Rückstand bei gelinder Wärme einige Stunden mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 50 bis 100 Th. Wasser, filtrirt die salpetersaure Lanthanerde vom Ceroxyd ab, welches in der schwachen Säure fast unlöslich

ist, fällt aus dem Filtrate durch kohlensaures Ammoniak kohlensaure Lanthanerde, die sich in 24 Stunden zu glänzenden Schuppen vereinigt, welche auf dem Filter leicht zu waschen sind, und nach dem Trocknen und anhaltenden Glühen Lanthanerde lassen. MOSANDER. — Ein wenig Ceriumoxyd geht allerdings in die salpetersaure Lösung über, sofern die Gegenwart der Lanthanerde seine Lösung begünstigt. MOSANDER. Auch trägt hierzu die Gegenwart eines basischen Salzes oder eines Alkali's im lanthanhaltigen Ceroxyd bei. Man löse desshalb die erhaltene Lanthanerde in Salzsäure, neutralisire sie möglichst genau mit Ammoniak, füge dann essigsaures Ammoniak hinzu, fälle durch kleesaures Ammoniak, sammle den Niederschlag auf einem doppelten Filter unter Zurückgiefsen des zuerst trübe Durchlaufenden, glühe das gewaschene kleesaure Salz, und ziehe das bleibende Oxyd nochmals mit verdünnter Salpetersäure aus, welche noch etwas Ceroxyd zurücklässt. TH. SCHEERER (*Pogg.* 56, 498).

Eigenschaften. Weifses Pulver. — Hält die Lanthanerde etwas Didymoxyd, so erscheint sie nach dem Glühen an der Luft ziegelroth, wird aber durch Glühen in Wasserstoffgas grünlichweifs. In der rothen Gestalt ist sie leichter in Säuren löslich und gibt eine röthliche Lösung und Krystalle; im grünlichweifsen Zustande grünliche. — Die Lanthanerde wird durch Kalium nicht zersetzt. MOSANDER.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Lanthanerde-Hydrat.* — Das Metall und die Erde verwandeln sich unter warmem Wasser allmälig in Hydrat. Kali fällt aus den Salzen dasselbe. — Weifs, bläut schwach geröthetes Lackmuspapier; in frisch gefälltem, feuchten Zustande schleimig. Das durch Kali gefällte verstopft die Filter. MOSANDER.

b. Mit Säuren. — *Lanthanerdesalze.* — Die Erde löst sich auch nach starkem Glühen leicht in Säuren. Sie löst sich in kochender Salmiaklösung unter Austreibung des Ammoniaks. Die Salze sind farblos, wenn sie kein Didym enthalten (II, 254). Die löslichen schmecken zusammenziehend, kaum süfslich. Kali fällt aus ihnen sehr schleimiges Hydrat. MOSANDER. Eben so ätzendes und Hydrothion-Ammoniak; der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Alkali. — 1- und 2fach-kohlensaures Ammoniak oder Kali gibt einen weifsen, im Ueberschusse des kohlensauren Alkali's nicht löslichen Niederschlag; phosphorsaures Natron einen weifsen; kleesaures Alkali ein weifses Pulver, nicht in Wasser und Salzlösungen löslich. CHOUBINE (*J. pr. Chem.* 26, 443). — Schwefelsaures Kali fällt sie nicht; ein Niederschlag würde Gegenwart von Cerium anzeigen. MOSANDER.

B. *Lanthanhyperoxyd.*

Nur als *Hydrat* erhalten durch Fällen eines neutralen Lanthansalzes mit Baryumhyperoxyd. — Weifs ins Gelbliche (wohl von Didym); verliert beim Trocknen Sauerstoff.

Lanthan und Kohlenstoff.

Kohlensaure Lanthanerde. — Findet sich natürlich in kleinen Krystallschuppen mit Spuren von Ceroxydul, MOSANDER; früher für

kohlensaures Ceroxydul gehalten. — Der durch kohlensaure Alkalien in den Lanthanlösungen erzeugte Niederschlag vereinigt sich allmälig zu glänzenden Krystallschuppen, die nach dem Auswaschen und Trocknen eine glänzende zusammenhängende Masse darstellen. MOSANDER. Bei heifser Fällung erhält man Krystallschuppen, bei kalter eine hornartige durchscheinende Masse, dem Alaunerdehydrat ähnlich. BOLLEY. — Verliert blofs bei anhaltendem Glühen alle Kohlensäure. MOSANDER.

Lanthan und Phosphor.

Phosphorsaure Lanthanerde. — Der weifse Niederschlag, den gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron in Lanthanlösungen erzeugt, ist in Säuren löslich. CHOUBINE.

Lanthan und Schwefel.

A. *Schwefel-Lanthan.* — Lanthan, in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht, gibt eine gelbe Masse, die durch kaltes Wasser in Lanthanerdehydrat und freies Hydrothion zersetzt wird. MOSANDER. Glüht man 1 Th. Lanthanerde mit 3 Th. Natronschwefelleber, und wäscht aus, so bleibt ein rothgelber Rückstand, unter dem Mikroskop aus durchscheinenden Krystallen bestehend. BERINGER (*Ann. Pharm.* 42, 139).

B. *Schwefelsaure Lanthanerde.* — Das durch Glühen entwässerte Salz ist röthlichweifs und hält 56,642 Lanthanerde auf 43,358 Säure. Das wasserhaltende krystallisirte ist amethystroth. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 65). [Die röthliche Färbung wohl von Didym herrührend.] Xsystem des krystallisirten Salzes 2 u. 2gliedrig. Gerade rhombische Säule, mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und der spitzen Ecken; also u, t und i-Flächen; $u^1 : u = 96° 36'$. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 33, 126).

Lanthan und Brom.

Bromsaure Lanthanerde. — Man fällt bromsauren Baryt durch die angemessene Menge schwefelsaurer Lanthanerde und lässt das Filtrat in der Evaporationsglocke über Vitriolöl verdunsten. Die blass amethystrothen Krystalle halten 23,67 Proc. Lanthanerde. Sie verlieren bei 100° 18,08 Proc. Wasser, bei 160° im Ganzen 20,38 Proc., aber bei etwas stärkerer Hitze lassen sie unter heftiger Entwicklung von Bromdampf und Sauerstoffgas ein weifses voluminoses pulvriges Gemeng von Brom-Lanthan und Lanthanerde, worin das Brom 29,36 Proc. beträgt. RAMMELSBERG. Die Krystalle gleichen ganz denen des schwefelsauren Ceroxyduls. BERINGER.

Lanthan und Chlor.

Chlor-Lanthan. — 1. Die salzsaure Lösung der Erde, abgedampft und in einem Strom von salzsaurem Gas bis zu

völliger Entwässerung erhitzt, lässt Chlor-Lanthan. Mosander. — 2. 100 Th. in einer Röhre glühende Lanthanerde liefern beim Darüberleiten von salzsaurem Gas 162,09 Chlor-Lanthan. Choubine. — Das Chlor-Lanthan löst sich leicht in Wasser, Mosander; die Lösung liefert wasserhaltende blass rosenrothe Krystalle, Beringer.

Lanthan und Stickstoff.

Salpetersaure Lanthanerde. — Leicht löslich. Mosander.

Lanthan und Kalium.

Schwefelsaures Lanthanerde-Kali. — Schwefelsaures Kali fällt nicht die Lanthanerdesalze; dennoch ist das Doppelsalz ziemlich schwer löslich. Mosander. Nach Th. Scheerer werden die Lanthansalze durch schwefelsaures Kali roth oder gelb gefällt.

	Choubine.
Kali	27,48
Lanthanerde	25,69
Schwefelsäure	46,68
	99,85

ZEHNTES CAPITEL.

YTTRIUM.

Gadolin. Yttererde. *Crell Ann.* 1796, 1, 313.
Eckeberg. Yttererde. *Scher. J.* 3, 187; auch *Crell Ann.* 1799, 2, 65. — Ferner: *Scher. J.* 9, 597.
Klaproth. Yttererde. *Scher. J.* 5, 531.
Vauquelin. Yttererde. *Scher. J.* 5, 552; auch *Crell Ann.* 1801, 1, 227.
Berzelius. Yttererde. *Schw.* 16, 250 u. 404, und *in s. Lehrbuche.*
Wöhler. Yttrium. *Pogg.* 13, 580.
Berlin. Yttererde. *Pogg.* 43, 105.

Geschichte. Die Yttererde wurde 1794 von Gadolin entdeckt, von Eckeberg, Klaproth, Vauquelin, Berzelius und Berlin untersucht. Wöhler stellte aus ihr das Metall dar.

Vorkommen. Sehr selten. Mit Fluor im Ytterocerit, und in kleiner Menge im Fluorcerium und Warwickit; als kohlensaure Yttererde; als phosphorsaure Yttererde; als kieselsaure Yttererde, neben andern kieselsauren Salzen, im Gadolinit, Orthit, Pyrorthit, und in kleinen Mengen im Pyrochlor und Cerit; als titansaure Yttererde im Polymignit; als tantalsaure im Yttrotantalit, Euxenit und Fergusonit.

Darstellung. Man schichtet in einem Platintiegel über einander Chlor-Yttrium und plattgedrückte Kugeln von Ka-

lium in dem Verhältnisse, dass das Kalium nicht völlig zur Zersetzung des Chlor-Yttriums hinreicht, bindet den Deckel auf dem Tiegel mit Drath fest und erwärmt ihn über der Weingeistlampe. Die Reduction erfolgt in einem Augenblicke unter so heftiger Feuerentwicklung, dass der Tiegel weifsglühend wird. Man wirft den völlig erkalteten Tiegel nach Entfernung des Deckels in ein grofses Glas voll Wasser, in welchem sich das geschmolzene Chlorkalium unter Entwicklung von etwas übelriechendem Wasserstoffgas löst, sammelt das Yttrium auf dem Filter, wäscht und trocknet. Wöhler. — Weifsglühende Yttererde wird durch Kaliumdämpfe nur undeutlich zersetzt. H. Davy. — Das Fluor-Yttrium-Kalium scheint zwar durch Kalium zersetzt zu werden, allein bei Zusatz von Wasser scheint sich das etwa abgeschiedene Yttrium wieder zu oxydiren. Berzelius (*Pogg.* 4, 117).

Eigenschaften. Schwarzgraues, schimmerndes Pulver, aus kleinen, metallglänzenden, eisenschwarzen Schuppen bestehend; erhält unter dem Polirstahl Farbe und Glanz des Eisens; scheint spröde zu sein. Wöhler.

Verbindungen des Yttriums.

Yttrium und Sauerstoff.

Yttererde. YO.

Yttriumoxyd, Gadolinerde, Yttria, Gadoline.

Bildung. Das Yttrium oxydirt sich in der Luft und im Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blendendem Feuer zu weifser Erde; beim Verbrennen in Sauerstoffgas zeigt es eine der glänzendsten Feuererscheinungen, und lässt weifse Erde mit Spuren von Schmelzung. Das Yttrium löst sich in wässrigen Säuren leicht und unter Wasserstoffgasentwicklung; schwieriger in wässrigem Kali, nicht in wässrigem Ammoniak. Wöhler.

Darstellung. 1. Man digerirt 1 Th. gepulverten Gadolinit (Yttererde, Kieselerde, Ceroxydul und Eisenoxyd haltend) mit 10 Th. Vitriolöl und 6 Th. Wasser unter öfterm Schütteln bei mäfsiger Wärme, dampft zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, welches sehr wenig Salzsäure hält, filtrirt von der Kieselerde ab, dampft das Filtrat wieder zur Trockne ab und glüht, um das Eisensalz zu zerstören, kocht den Rückstand mit 24 Th. Wasser aus, filtrirt heifs vom Eisenoxyd ab, nimmt das Abdampfen, Glühen und Auskochen mit Wasser noch einmal vor, fällt dann aus dem Filtrate das Kupfer und Mangan durch behutsam zugefügtes Hydrothion-Kali (eine gröfsere Menge würde auch die Yttererde fällen), und schlägt aus dem Filtrat durch Ammoniak die Yttererde als Hydrat nieder, welches durch Glühen ent-

wässert wird. VAUQUELIN. — Die aus der Kali und Schwefelsäure haltenden Flüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak gefällte Yttererde hält immer etwas Schwefelsäure und Kali; auch bleibt das Ceriumoxyd beigemengt. BERZELIUS.

2. Man löst den gepulverten Gadolinit in Salpeter-Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt die Masse in erhitztem salzsäurehaltigen Wasser auf, filtrirt die Auflösung von der Kieselerde ab, und stellt dieselbe mit einer reichlichen Menge krystallisirten einfach-schwefelsauren Kali's, welches über die Flüssigkeit hinausragen muss, 24 Stunden lang zusammen, wo schwefelsaures Ceroxydulkali als ein weifses Pulver niederfällt. Man filtrirt, wäscht ein wenig mit Wasser aus, welches mit einfach-schwefelsaurem Kali gesättigt ist, neutralisirt das Filtrat und Aussüfswasser mit Ammoniak, und fällt das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch Ammoniak einen aus basisch-schwefelsaurer Yttererde und wenig Manganoxydul bestehenden Niederschlag, welchen man noch feucht mit immer neuen Mengen verdünnten wässrigen kohlensauren Ammoniaks schüttelt und zusammenstellt. Die in dieser Flüssigkeit gelöste kohlensaure Yttererde fällt beim Sieden des Filtrats nieder, und wird dann geglüht. BERZELIUS. — Erscheint sie nach dem Glühen nicht graugelb, sondern braun, so hält sie Mangan. Um sie hiervon zu reinigen, löst man sie in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand im Sandbade bis zum Schmelzpunct des Zinns, wodurch das salpetersaure Manganoxydul zersetzt wird, löst in sehr wenig Wasser auf, seiht die fast syrupdicke Auflösnng durch Papier, verdünnt sie darauf, fällt mit Ammoniak und glüht das so erhaltene Hydrat. Die auf dem Filter bleibende Manganhaltende Masse gibt beim Auswaschen mit mehr Wasser eine braune Flüssigkeit, welche man wieder abdampfen und erhitzen kann, um das Mangan zu scheiden. BERZELIUS. — 3. Man behandelt den Gadolinit, wie bei 2), mit Salpetersalzsäure u. s. w., verdünnt die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit mit viel Wasser, neutralisirt sie mit Ammoniak, fällt sie in der Wärme durch bernsteinsaures Ammoniak und filtrirt schnell (sonst fällt mit dem bernsteinsauren Eisenoxyd auch bernsteinsaure Yttererde nieder), behandelt das abgedampfte Filtrat, wie bei 2), mit schwefelsaurem Kali, digerirt die vom schwefelsauren Ceroxydul-Kali getrennte Flüssigkeit mit überschüssigem Kali, glüht den gewaschenen Niederschlag heftig, wobei er noch viel Schwefelsäure verliert, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, welche Ceroxyd und Manganhyperoxyd zurücklässt, versetzt das Filtrat gerade mit so viel kohlensaurem Natron, als zur Fällung der Erde nöthig ist (überschüssiges kohlensaures Natron würde sie wieder lösen), wäscht und glüht die kohlensaure Yttererde, löst sie in verdünnter Salpetersäure, wiederholt dieses Fällen durch kohlensaures Natron, Glühen und Aufnehmen in schwacher Säure mehrmals, dampft endlich die salpetersaure Lösung zur Trockne ab und glüht; oder fällt sie durch klee-

saures Ammoniak und glüht die gewaschene kleesaure Yttererde. Berlin.

Zur Scheidung der Yttererde von Eisenoxyd empfiehlt Th. Scheerer (*Pogg.* 56, 496) auch folgende Weise: Man neutralirt die saure Lösung so weit mit Ammoniak, dass sie dunkler gelb, aber noch nicht rothgelb wird (in diesem Falle würde nachher kleesaures Alkali einen eisenhaltigen gelben Niederschlag geben), fügt viel wässriges essigsaures Ammoniak zum Gemisch, hierauf einfach-kleesaures Ammoniak in hinreichender Menge, welches weifse kleesaure Yttererde fällt, nach dem Waschen durch Glühen in reine zu verwandeln. (Bei Anwendung von kleesaurem Kali fällt kleesaures Yttererde-Kali nieder; dieses lässt nach dem Glühen Yttererde, mit kohlensaurem Kali gemengt, welches sich durch Wasser nicht völlig entziehen lässt.) Auf dieselbe Weise lassen sich Ceroxydul und Lanthanerde von Eisenoxyd befreien.

Eigenschaften. Weifses Pulver, nur bei der heftigen Hitze, welche die Verbrennung des Yttriums begleitet, ein wenig schmelzbar. Wöhler. — Berzelius erhielt die Erde blass graugelb, und nur, wenn sie noch Schwefelsäure hielt, weifs. Berlin erhielt sie in möglichst reinem Zustande gelbweifs, und zwar die durch Glühen des Hydrats erhaltene gelber, als die durch Glühen der kleesauren Yttererde dargestellte. Auch nach Th. Scheerer ist völlig Manganfreie Yttererde gelb; wenn man sie jedoch glüht, so erscheint sie während des Glühens weifs und färbt sich erst wieder bei abnehmender Glühhitze. Er leitet die Färbung von Didymoxyd ab, welches in starker Hitze Sauerstoff und damit die färbende Eigenschaft verliert, und beim Erkalten wieder aufnimmt. — Spec. Gew. 4,842, Eckeberg; geruch- und geschmack-los; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. — Wird durch Weifsglühen in Kaliumdampf nur sehr wenig zersetzt, H. Davy, nicht durch Glühen mit Kohle im heftigsten Essenfeuer. Gadolin.

	Berechnung.		Berzelius.
Y	32	80	80,1
O	8	20	19,9
YO	40	100	100,0

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Yttererde-Hydrat.* — Man fällt salz- oder essig-saure Yttererde durch ätzendes Kali. Mit Ammoniak ist die Fällung unvollständig, weil das gebildete Ammoniaksalz einen Theil der Erde gelöst behält, Berlin; aus salpeter- oder schwefel-saurer Yttererde fällen die Alkalien ein basisches Salz. Berzelius. — Der voluminose Niederschlag wird beim Trocknen milchweifs und undurchsichtig. Berzelius. Er schrumpft beim Trocknen stark zusammen, verliert dabei seine rein weifse Farbe, und zieht Kohlensäure an. Berlin. — Hält nach Klaproth 31 Proc. Wasser.

b. Mit Säuren zu *Yttererdesalzen.* Die Affinität dieser Erde zu den Säuren ist geringer, als die der Alkalien und der Bittererde; dennoch zersetzt das Yttererdehydrat beim Kochen die Ammoniaksalze, und löst sich auf. Berzelius. Die Yttererdesalze sind farblos. Die häufig vorkommende röthliche Färbung ist nach Mosander von beigemischtem Didymsalz abzuleiten. Berlin erhielt die unterschwefel-, salz-, salpeter- und essigsaure Yttererde farblos, nur bei der schwefelsauren zeigte sich ein schwacher Stich ins Rothe. — Die Yttererdesalze haben ein

gröfseres spec. Gewicht als die übrigen Erdsalze. Die löslichen sind meistens krystallisationsfähig, haben einen süfsen und etwas zusammenziehenden Geschmack und röthen Lackmus. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, falls diese flüchtig ist. Aus den aufgelösten Yttererdesalzen fällen die ätzenden Alkalien weifse voluminose Flocken theils von Yttererdehydrat, theils von basischem Salz; ein Ueberschuss des Alkali's löst den Niederschlag nicht wieder. Eben so wirken die Hydrothion-Alkalien unter Freiwerden des Hydrothions. Berzelius. Nach Klaproth und Vauquelin bewirken Einfach-Hydrothion-Alkalien keine Fällung. — Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron schlagen aus ihnen die kohlensaure Erde nieder; einfach-kohlensaures Kali oder Natron im Ueberschuss löst den Niederschlag sehr wenig auf, leichter anderthalb-kohlensaures Ammoniak und zweifach-kohlensaures Kali. H. Rose. — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron gibt, bei höchstens 1000facher Verdünnung, einen weifsen, in Salzsäure löslichen und beim Kochen wieder erscheinenden Niederschlag. — Schwefelsaures Kali fällt aus den concentrirtern Lösungen nach längerer Zeit ein Doppelsalz, in viel Wasser, auch wenn es mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist, völlig löslich. Berzelius. — Halb-arsensaures Natron gibt einen weifsen Niederschlag. — Kleesäure fällt selbst aus etwas sauren Lösungen kleesaure Yttererde, als voluminosen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Kleesaures Kali fällt kleesaures Yttererde-Kali. — Einfach-Cyaneisen-Kalium fällt weifses Cyaneisen-Yttrium. — Galläpfeltinctur gibt lockere graue, Klaproth, oder braune, Vauquelin, Flocken.

Ohne fällende Wirkung sind: Hydrothion, kohlensaurer Kalk, der nur bei Gegenwart von Eisenoxyd mit diesem etwas Yttererde niederschlägt, Kobell (*J. pr. Chem.* 1, 92), bernsteinsaure Alkalien (aufser bei grofser Concentration) und Anderthalb-Cyaneisenkalium.

Yttrium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Yttererde. — Kommt in der Natur vor. — Das Hydrat zieht die Kohlensäure der Luft an. Vauquelin. — Fällt man ein Yttererdesalz genau durch die erforderliche Menge von kohlensaurem Natron, so erscheint der gewaschene und getrocknete Niederschlag als ein weifses lockeres Pulver; aber bei überschüssigem kohlensauren Natron verwandelt sich der unter der Flüssigkeit befindliche Niederschlag allmälig in kleine weifse, glänzende Krystalle. Beide Formen haben dieselbe Zusammensetzung: $YO, CO^2 + 3Aq$. Berlin. — Das Salz verliert bei 100° ⅓ seines Wassers, bei ungefähr 130° das übrige; in der Glühhitze entweicht die meiste Kohlensäure, aber selbst nach 2stündigem Weifsglühen behält die Erde noch ein Paar Proc. zurück. Berlin.

— Die kohlensaure Yttererde löst sich allmälig in wässrigem salzsauren Ammoniak und andern Ammoniaksalzen unter Freimachung von kohlensaurem Ammoniak. Berzelius. — Sie löst sich nicht in Wasser, aber in sehr geringer Menge in wässriger Kohlensäure. Gadolin, Berlin.

	Berechnung.		Klaproth.	Berlin.
YO	40	44,94	55	69,76
CO^2	22	24,72	18	
3 HO	27	30,34	27	30,24
YO,CO^2+3Aq	89	100,00	100	100,00

Yttrium und Boron.

Boraxsaure Yttererde. — Mit Boraxsäure schmilzt die Yttererde zu einem weifsen Schmelz. Gadolin. Einfach- und zweifach-boraxsaures Natron gibt mit Yttererdesalzen einen weifsen Niederschlag, im feuchten Zustande schleimig und durchscheinend, nach dem Trocknen weifs, zusammenhängend, während des Auswaschens aus der Luft Kohlensäure anziehend. Berlin.

Yttrium und Phosphor.

A. *Phosphor-Yttrium.* — Yttrium, mit Phosphor erhitzt, entzündet sich in dessen Dampf und bildet ein schwarzgraues Pulver, welches mit Wasser leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Wöhler. Durch Glühen von Yttererde in Phosphordampf lässt sich kein Phosphor-Yttrium darstellen. Berlin.

B. *Phosphorsaure Yttererde.* — a. *Drittel.* — Findet sich natürlich, 62,58 Yttererde, 33,49 Phosphorsäure (nebst etwas Flusssäure) und 3,93 basisch-phosphorsaures Eisenoxyd haltend. Berzelius. — 1. Man fällt ein mit Phosphorsäure versetztes Yttererdesalz durch Ammoniak. — 2. Fällt aus der gesättigten Auflösung des Salzes b in Salzsäure beim Kochen nieder. — Der gewaschene gallertartige, durchscheinende Niederschlag zieht während des Trocknens Kohlensäure an, bis er in ein Gemenge von kohlensaurer und von halb-phosphorsaurer Yttererde übergegangen ist. Vor dem Glühen ist er leicht, nach dem Glühen schwierig in Säuren löslich. Die Lösung des Salzes in Salz- oder Salpeter-Säure lässt es beim Abdampfen als einen schmelzweifsen unlöslichen Rückstand; die Lösung in Schwefelsäure setzt beim Abdampfen das Salz krystallisch ab, so dass die concentrirte Säure nichts mehr enthält, und die Krystalle lösen sich theilweise [als schwefelsaure Yttererde?] in Wasser, während ein Skelett von halb-phosphorsaurer Yttererde zurückbleibt. Berzelius.

b. *Halb.* — Man fällt ein Yttererdesalz durch gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron. — Weifses Pulver, vor

dem Löthrohr nicht schmelzend. Gadolin. Die gesättigte Lösung dieses Salzes in Salz- oder Salpeter-Säure setzt beim Kochen das Salz a ab. Berzelius.

c. *Saure.* — Durch Auflösen von b in Phosphorsäure. Herb-sauer, gibt beim Abdampfen eine Gallerte. Gadolin.

Yttrium und Schwefel.

A. *Schwefel-Yttrium.* — Yttrium, mit Schwefel erhitzt, entzündet sich, sobald der Schwefel in Dampf verwandelt ist, und verbrennt zu grauem pulvrigen Schwefel-Yttrium, welches sich in Wasser nicht löst oder verändert, aber mit wässrigen Säuren rasch Hydrothion entwickelt. Wöhler.

B. *Schwefligsaure Yttererde.* — Man übergiefst Yttererdehydrat mit wässriger schwefliger Säure, oder fällt ein Yttererdesalz durch schwefligsaures Alkali. — Weifses Pulver, nicht in Wasser, aber etwas in wässriger schwefliger Säure löslich; diese Lösung, an der Luft verdunstend, gibt Krystalle von schwefelsaurer Yttererde. Berlin.

	Berechnung.		Berlin.
YO	40	55,56	55,57
SO^2	32	44,44	44,43
YO,SO^2	72	100,00	100,00

C. *Unterschwefelsaure Yttererde.* — Die Lösung der Yttererde in der wässrigen Säure, freiwillig bis zur Syrupdicke verdunstend, liefert wasserhelle, glänzende, lange, rechtwinklige, schief abgestumpfte Säulen, die, so wie die Auflösung, schon bei 100° schweflige Säure entwickeln. Berlin.

D. *Schwefelsaure Yttererde.* — a. *Drittel.* — Durch Glühen des einfach-sauren Salzes oder Fällung aus dessen wässriger Lösung mittelst überschüssigen Ammoniaks. — Weifses Pulver. Verliert bei anhaltendem starken Glühen alle Säure. Nicht löslich. Berzelius. — Selbst überschüssiges Kali fällt aus der schwefelsauren Lösung ein basisches Salz. Dampft man die Auflösung des basischen Salzes in Salpetersäure ab, so schiefst einfach-schwefelsaure Yttererde an, während salpetersaure Yttererde gelöst bleibt. Berlin.

b. *Einfach.* — Die Erde löst sich in Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung auf. Vauquelin. — Kleine, feste, blassamethystrothe, luftbeständige, geschoben 4seitige und 6seitige Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, Ekeberg, von 2,79 spec. Gewicht, von süfsem, hintennach herben Geschmack. — Das Salz verwittert schon bei 40°, wird, unter Beibehaltung seiner Form, milchweifs und erhält unter Wasser seine Durchsichtigkeit nicht wieder. Berzelius. Durch Glühhitze oder durch überschüssiges Ammoniak verwandelt es sich unter Verlust von ⅔ der Säure in a. Berzelius. — Löst sich

sehr langsam in 25 bis 30 Th. Klaproth, in 50 Th. Vauquelin, kaltem, in nicht viel weniger heifsem Wasser auf. In Wasser, welches Schwefelsäure hält, ist es weniger löslich als in reinem, daher überschüssige Schwefelsäure die Krystallisation befördert. Berzelius.

Yttrium und Selen.

A. *Selen-Yttrium.* — Yttererde, mit Selen bis zu dessen Schmelzpunct erhitzt, verbindet sich mit ihm unter schwacher Feuerentwicklung zu einer schwarzen Masse, die das reine Wasser nicht zersetzt, aber mit verdünnten Säuren Hydroselen entwickelt. Wöhler. — Hydroselen-Ammoniak fällt die Yttererdesalze fleischroth. Berzelius.

B. *Selenigsaure Yttererde.* — Die einfach-selenigsauren Alkalien fällen aus Yttererdesalzen grofse weifse *käsige* Flocken, die zu einem weifsen Pulver austrocknen, das beim Erhitzen erst Wasser, dann alle Säure verliert, und weder in Wasser, noch in überschüssiger seleniger Säure löslich ist. Berzelius.

Yttrium und Iod.

A. *Iod-Yttrium.* — Die wässrige Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten kleine klare Krystalle, wie es scheint, *Fig.* 15; beim heifsen Abdampfen bleibt eine zerfliefsliche Salzmasse. An der Luft geglüht, lassen die Krystalle Iodyttrium-Yttererde. Sie lösen sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. Berlin.

B. *Iodsaure Yttererde.* — Fällt als weifses Pulver nieder, oder setzt sich beim Verdunsten seiner Auflösung in Salpetersäure als eine wasserfreie weifse Rinde an das Gefäfs ab. Zersetzt sich, an der Luft geglüht, mit Explosion und Feuer, unter Entwicklung von Ioddampf und Sauerstoffgas. Löst sich in 190 Th. Wasser. Berlin.

Yttrium und Brom.

A. *Brom-Yttrium.* — Die Lösung der Yttererde in wässrigem Hydrobrom gibt beim Abdampfen einen Syrup, aus welchem sich kleine zerfliefsliche Würfel absetzen. Berlin. — Wässriges Brom wirkt unbedeutend auf Yttererde, etwas Brom-Yttrium und bromsaure Yttererde bildend. Berlin.

B. *Bromsaure Yttererde.* — Der iodsauren ähnlich. Lässt beim Glühen Brom-Yttrium. Verpufft nicht unter dem Hammer, mit Kohle oder Schwefel gemengt. Löst sich leichter in Wasser, als die iodsaure Yttererde. Berlin.

Yttrium und Chlor.

A. *Chlor-Yttrium.* — Man leitet über ein in einer Glas- oder Porcellan-Röhre glühendes Gemenge von Yttererde und Kohle trocknes Chlorgas. Das Chlor-Yttrium sublimirt sich in weifsen glänzenden Nadeln, welche in der Nähe des glühenden Theils der Röhre zu einer weifsen Krystallmasse zusammengeschmolzen sind. Durch Kalium zersetzbar (II, 270). Wöhler. — Ist die Yttererde aus einer Flüssigkeit, welche Schwefelsäure und Kali hält, durch überschüssiges Ammoniak gefällt, so liefert sie bei der Behandlung mit Kohle und Chlor wegen ihres Gehalts an Schwefelsäure und Kali zuerst ein dunkelrothes dickflüssiges Gemisch von Chlorschwefel und Chloryttrium, dann ein Sublimat von reinem Chloryttrium, und in der Kohle bleibt eine Verbindung von Chloryttrium mit Chlorkalium als eine aufgequollene Krystallmasse, die auch bei heftigem Glühen kein Chloryttrium entwickelt. Wöhler.

Gewässertes Chloryttrium oder *salzsaure Yttererde.* — Das Chloryttrium löst sich in Wasser unter starker Erhitzung und zerfliefst schnell an der Luft. Wöhler. Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen von Yttererde in Salzsäure. Die Lösung, an der Luft verdunstend, liefert nach längerer Zeit kleine, wasserhelle, äufserst leicht lösliche Tafeln. Berlin. In der Wärme abgedampft, lässt sie eine gummiartige, schwer auszutrocknende, bei geringer Hitze schmelzende, an der Luft zerfliefsende Masse. Gadolin, Vauquelin. Dieselbe entwickelt beim Glühen Salzsäure und lässt Yttererde. Berzelius.

Yttrium und Fluor.

A. *Fluor-Yttrium.* — Kommt unrein im *Ytterocerit* und *Fluorcerium* vor. — Durch Fällen der salzsauren Yttererde mit flusssaurem Kali erhält man gewässertes Fluoryttrium, oder *flusssaure Yttererde* als weifses Pulver, Gay-Lussac u. Thénard, von herbem Geschmack, feuchtes Lackmuspapier röthend, weder in Wasser noch in wässriger Flusssäure löslich. Beim Glühen verwandelt es sich unter Verlust von Wasser in trocknes Fluoryttrium, welches ohne Geschmack und ohne Wirkung auf Lackmuspapier ist. Berzelius (*Pogg.* 1, 23).

B. *Fluor-Boronyttrium* und *flusssaure Boraxsäure-Yttererde.* — Nur bei Säureüberschuss in Wasser löslich, und daraus beim Abdampfen krystallisirend. Berzelius.

Yttrium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Yttererde.* — Die abgedampfte Lösung, längere Zeit hingestellt, liefert grofse farblose Krystalle, Berzelius; bei 50° abgedampft, dann rasch abgekühlt, liefert sie farblose Blätter, Berlin. Ekeberg erhielt durch Abdampfen eine strahlige, Klaproth eine schleimige

Masse, und VAUQUELIN bei stärkerm Abdampfen eine honigdicke, die beim Erkalten steinhart wurde. Schmeckt stärker, als die schwefelsaure Yttererde. VAUQUELIN. — Wird an der Luft weich und zerfliefst. EKEBERG.

B. *Kohlensaures Yttererde-Ammoniak.* — Die kohlensaure Yttererde löst sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak zwar leichter auf, als das Ceroxydul, doch bedarf sie dessen nach VAUQUELIN 5- bis 6-mal soviel, als die kohlensaure Süfserde. Sehr kleine Mengen von Ceriumoxydul oder Eisenoxyd machen die kohlensaure Yttererde fast unlöslich in kohlensaurem Ammoniak. BERLIN. — Aus einer zu concentrirten Auflösung setzt sich das kohlensaure Yttererde-Ammoniak nach 24 Stunden als ein weifses Pulver ab, welches sich nicht in kohlensaurem Ammoniak löst. BERZELIUS. — Die Auflösung wird durch Erhitzen und durch Säuren zersetzt.

Yttrium und Kalium.

A. *Kohlensaures Yttererde-Kali.* — Die kohlensaure Yttererde löst sich in wässrigem kohlensauren Kali auf, jedoch schwieriger, als in kohlensaurem Ammoniak.

B. *Schwefelsaures Yttererde-Kali.* — Durch Vereinigen der 2 einfachen Salze. Krystallische Körner, weniger in Wasser löslich, als schwefelsaure Yttererde, leichter, als schwefelsaures Ceroxydulkali. GAHN u. BERZELIUS. Die Verbindung hält die beiden einfachen Salze zu gleichen Atomen. Sie löst sich in 16 Th. kaltem Wasser, in 10 Th. kaltem Wasser, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist, und in noch weniger dieser Lösung, wenn sie zugleich ein Ammoniaksalz oder freie Säure enthält. BERLIN.

C. *Chlor-Yttrium-Kalium.* — (II, 277, oben). — Wird auch erhalten durch Zusammenschmelzen der einfachen Chlormetalle. Löst sich in Wasser unter Erhitzung.

D. *Fluor-Yttrium-Kalium.* — Scheint durch Kalium beim Glühen zersetzbar, aber in der Weifsglühhitze wird es wieder hergestellt unter Verflüchtigung des Kaliums. BERZELIUS.

Yttrium und Natrium.

A. *Kohlensaures Yttererde-Natron.* — Wässriges kohlensaures Natron löst wenig kohlensaure Yttererde, durch Neutralisiren mit Säuren fällbar, KLAPROTH, und sich beim Verdunsten auf das Gefäfs als eine weifse Haut absetzend, BERLIN. Auch in wässrigem kohlensauren Natron löst sich die kohlensaure Yttererde auf. — Vor dem Löthrohr lässt sich die Erde nicht mit kohlensaurem Natron zusammenschmelzen. BERZELIUS.

B. In Borax und in Phosphorsalz löst sich die Erde reichlich zu einem klaren Glase, das sowohl beim stofsweisen Blasen, als auch bei Uebersättigung mit Erde durch das blofse Erkalten milchweifs wird. BERZELIUS.

Fernere Verbindungen des Yttriums sind nicht bekannt.

ELFTES CAPITEL.

GLYCIUM.

VAUQUELIN. Süfserde. *Scher. J.* 1, 341; auch *Crell Ann.* 1798, 2, 422. — Ferner: *Scher. J.* 1, 590.
KLAPROTH. Süfserde. Dessen *Beiträge*, 3, 215 u. 221.
BERZELIUS. Süfserde. *Schw.* 15, 296.
WÖHLER. Glycium. *Pogg.* 13, 577.
C. G. GMELIN. Süfserde. *Pogg.* 50, 175.
Graf F. v. SCHAFFGOTSCH. Süfserde. *Pogg.* 50, 183.
AWDEJEW. Süfserde. *Pogg.* 56, 101.

Glycinum, Beryllium.

Geschichte. VAUQUELIN entdeckte 1798 die Süfserde. WÖHLER und BUSSY stellten aus ihr 1828 das Metall dar.

Vorkommen. Selten; findet sich als kieselsaure Süfserde rein im Phenakit, und, neben andern kieselsauren Salzen, im Beryll, Euklas, Leukophan, Chrysoberyll, Helvin und in manchem Gadolinit.

Darstellung. 1. Aus Chlor-Glycium durch Kalium, ganz wie die des Yttriums. WÖHLER. (II, 269.) Eben so verfährt BUSSY (*J. Chim. med.* 4, 455; auch *Schw.* 54, 241). — 2. Indem BECQUEREL eine mit wenig salzsaurem Eisenoxydul gemischte concentrirte Lösung der salzsauren Süfserde auf dieselbe Weise galvanisch behandelte, wie die salzsaure Bittererde (II, 218, unten), setzte sich zuerst Eisen-haltendes, dann reines Glycium ab in glänzenden stahlgrauen Krystallblättern. — 3. Kaliumdampf über in einer Platinröhre weifsglühende Süfserde geleitet, liefert ein Gemenge aus Kali, Erde und dunkelgefärbten, metallglänzenden Theilen, welche beim Erhitzen an der Luft das Ansehen einer Erde annehmen, und welche sich auch in Wasser, unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung, in Erde verwandeln. H. DAVY (*Gilb.* 37, 186). — 4. Das Kalium verhält sich gegen das Fluor-Glycium-Kalium, wie gegen das Fluor-Yttrium-Kalium. BERZELIUS.

Eigenschaften. Dunkelgraues Pulver, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend; sehr strengflüssig. WÖHLER. Schwarze Masse mit einigen glänzenden Puncten. BUSSY. Stahlgraue Schuppen. BECQUEREL.

Das von BERZELIUS angenommene Atomgewicht der Süfserde = 25,7 (woraus das Atomgewicht des Glyciums = 17,7 gefolgert wurde) ist in

Folge der neuern Untersuchungen AWDEJEW's auf die Hälfte, oder genauer auf 12,647 reducirt, und hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Glyciums = 4,647, oder in runderer Zahl = 4,7.

Verbindungen des Glyciums.

Glycium und Sauerstoff.

Süfserde. GO.

Glyciumoxyd, Glycinerde, Beryllerde, Smaragderde, Glycine.

Bildung. Das Glycium oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in der Luft; darin bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Feuer zu weifser Erde; in Sauerstoffgas mit aufserordentlichem Glanze, und die gebildete Erde zeigt keine Spur von Schmelzung. Hält das Glycium Süfserdehydrat beigemengt, so zeigt sich beim Verbrennen in Sauerstoffgas eine von dem entwickelten Wasserstoffgas herrührende Flamme. WÖHLER. — Nach BUSSY verwandelt sich das Glycium beim Erhitzen an der Luft nur schwierig und langsam in Süfserde. — Das Glycium verändert sich nicht in kaltem oder kochendem Wasser und in wässrigem Ammoniak; aber in kalter verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd, in erwärmtem Vitriolöl unter Entwicklung von schwefliger Säure, und in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, so wie in Kalilauge, von Wasserstoffgas. WÖHLER.

Darstellung. 1. VAUQUELIN schmelzt 1 Th. feines Beryllpulver mit 3 Th. Kalihydrat (oder kohlensaurem Kali oder Natron, in stärkerer Hitze), nimmt die Masse in verdünnter Salzsäure auf, dampft zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand mit Salzsäure-haltigem Wasser, filtrirt von der Kieselerde ab, schlägt aus dem Filtrat durch Ammoniak Süfserde- und Alaunerde-Hydrat (nebst etwas Eisenoxyd) nieder, löst den gewaschenen Niederschlag in Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit schwefelsaurem Kali, lässt aus ihr den Alaun anschiefsen, übersättigt die Mutterlauge, welche neben sämmtlicher Süfserde noch etwas Alaunerde hält, mit sehr viel kohlensaurem Ammoniak, stellt das Gemisch im verschlossenen Gefäfse einige Tage unter häufigem Bewegen hin, filtrirt die Flüssigkeit, welche kohlensaure Süfserde in kohlensaurem Ammoniak gelöst enthält, vom Alaunerde- und Eisenoxyd-Hydrat ab, kocht das Filtrat, bis das kohlensaure Ammoniak verjagt und die kohlensaure Süfserde niedergefallen ist, sammelt diese auf dem Filter und glüht sie nach dem Auswaschen zum Verjagen der Kohlensäure. — Es ist gut, die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Ammoniak zu versetzen, weil sich beim Kochen wieder Süfserde durch Zersetzung des in der Flüssigkeit enthaltenen Ammoniaksalzes auflösen kann. — 2. BERZELIUS schmelzt den Beryll mit 3 Th. kohlensaurem Kali, verfährt dann wie VAUQUELIN, stellt aber das durch Ammoniak gefällte Süfserde- und Alaunerde-Hydrat (ohne erst die meiste

Alaunerde als Alaun zu scheiden) sogleich in frischgefälltem feuchten Zustande mit einem Ueberschuss von wässrigem kohlensauren Ammoniak unter Schütteln zusammen, filtrirt und kocht. — 3. Berthier erhitzt ein fest in den Tiegel eingedrücktes Gemeng von gepulvertem Beryll und Marmor zu gleichen Theilen im Essenfeuer, nimmt es heraus, sobald es gut schmilzt, weil sonst der Tiegel zerfressen wird, behandelt die feingepulverte Masse mit Salzsäure, welche die Kieselerde als Gallerte ausscheidet, und verfährt mit dem Filtrate auf ähnliche Weise, wie bei 1) oder 2). Oder er löst das Eisenoxyd-haltende Gemisch von Alaunerde- und Süfserde-Hydrat in Kali, filtrirt vom Eisenoxyd ab, übersättigt das Filtrat ein wenig mit Salzsäure, fällt beide Erden durch Ammoniak, wäscht sie aus, löst sie in wässriger schwefliger Säure, und kocht die Lösung bis zum Verjagen aller überschüssigen Säure. Die schwefligsaure Alaunerde fällt nieder, die schwefligsaure Süfserde bleibt gelöst und lässt sich nach dem Filtriren durch Ammoniak fällen. (*Ann. Chim. Phys.* 50, 371.)

Eigenschaften. Sanftes, leichtes, sehr voluminoses, weifses Pulver, von **2,967** spec. Gewicht, Ekeberg; in der Hitze weder erhärtend, noch sich zusammenziehend; nur in den heftigsten Hitzgraden schmelzbar. H. Davy. Geschmacklos, stark an der Zunge hängend.

Berechnung, nach Awdejew.

G	4,7	37,01
O	8	62,99
GO	12,7	100,00

Zersetzungen. In der Weifsglühhitze durch Kalium, und, bei Gegenwart von Eisen, auch durch Kohle.

Verbindungen. — a. Mit Wasser: — *Süfserdehydrat.* — Wird erhalten durch Niederschlagen eines aufgelösten Süfserdesalzes mit einem Alkali. — Das durch Ammoniak gefällte Hydrat gleicht in feuchtem Zustande ganz dem Alaunerdehydrat, zerfällt aber beim Trocknen zu einem weifsen Pulver. Es verliert bei stärkerm Erhitzen sein Wasser, ohne Erglimmen zu zeigen. Gr. Schaffgotsch.

Berechnung.			Oder ?			Schaffgotsch bei 100° getrocknet
GO	12,7	58,52	3GO	38,1	51,42	51,5
HO	9	41,48	4HO	36	48,58	48,5
GO,HO	21,7	100,00		74,1	100,00	100,0

b. Mit Säuren zu *Süfserdesalzen.* Die geglühte Süfserde löst sich in Säuren langsam, aber vollständig, das Hydrat schnell. Die Affinität der Süfserde zu den Säuren ist geringer, als die der Alkalien und der Bitter- und Ytter-Erde; beim Kochen jedoch zersetzt das Süfserdehydrat die Ammoniaksalze und löst sich auf. Berzelius. Die Süfserdesalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind

meistens in Wasser auflöslich. Die auflöslichen schmecken süfs und herb, und röthen Lackmus. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wofern diese keine fixe ist. — Aus ihrer Lösung schlägt ätzendes Ammoniak, Kali oder Natron das Hydrat in voluminosen Flocken nieder, eben so wirken Hydrothion-Alkalien, unter Freiwerden des Hydrothions; das gefällte Hydrat löst sich in einem Ueberschuss von Kali oder Natron wieder auf, daraus durch Salmiak fällbar, nicht in einem Ueberschusse von Ammoniak. Auch die erdigen Alkalien, so wie Bittererde und Yttererde schlagen die Süfserde als Hydrat nieder. Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali oder Natron fällen voluminose kohlensaure Süfserde, in einem grofsen Ueberschuss des kohlensauren Alkali's wieder löslich. Kohlensaures Ammoniak verhält sich eben so, nur dass ein viel geringerer Ueberschuss desselben zur Wiederauflösung nöthig ist. Vauquelin. — Kohlensaurer Baryt fällt die Süfserde bei der Digestion theilweise, *beim Kochen* fast vollständig. Awdejew. — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron fällt aus den Süfserdesalzen weifse Flocken. In der Wärme mit so viel Fluor-Kalium versetzt, dass ein Niederschlag zu entstehen beginnt, setzen sie beim Erkalten Krystallschuppen eines schwer löslichen Doppelsalzes ab. Berzelius. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt anfangs ein klares Gemisch, welches aber nach einiger Zeit gallertartig gesteht. H. Rose. Bernsteinsaures Alkali fällt die Süfserdesalze weifs. Galläpfeltinctur gibt mit einigen gelbe Flocken. Vauquelin.

Die Süfserdesalze werden nicht gefällt durch Hydrothion, schwefelsaures Kali, Kieselflusssäure, kohlensauren Kalk, v. Kobell (*J. pr. Chem.* 1, 92), Kleesäure, kleesaure und weinsaure Alkalien, und durch Anderthalb-Cyaneisenkalium. Die Angabe von Persoz (*Chim. moleculaire* 388), dass die Süfserdesalze durch Erhitzen mit essigsaurem Natron gefällt werden, fand ich wenigstens bei der salzsauren Süfserde nicht bestätigt.

c. Mit Kali und Natron.

Glycium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Süfserde. — Das Süfserdehydrat zieht aus der Luft die Kohlensäure an. Vauquelin. — Das Salz fällt nieder: 1. beim Erhitzen des kohlensauren Süfserde-Ammoniaks; 2. beim Zersetzen eines Süfserdesalzes durch nicht überschüssiges kohlensaures Alkali. — Nach 1) körnig, sich leicht zu Boden setzend, Berzelius; sehr voluminos, Gr. Schaffgotsch. Weich und fettig anzufühlen, geschmacklos. Verliert in der Hitze ihre Kohlensäure, löst sich nicht merklich in wässriger Kohlensäure, aber leicht in wässrigen kohlensauren Alkalien. Vauquelin. Löst sich beim Kochen mit wässrigen Ammoniaksalzen unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak. Berzelius.

	Berechnung.		Gr. Schaffgotsch.
5 GO	63,5	48,66	47,53
CO^2	22	16,86	17,57
5 HO	45	34,48	34,90
	130,5	100,00	100,00

Glycium und Phosphor.

A. *Phosphor-Glycium.* — Glycium, in Phosphordampf erhitzt, verbrennt mit lebhaftem Feuer zu einem grauen Pulver, welches mit Wasser leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Wöhler.

B. *Unterphosphorigsaure Süfserde.* — Man sättigt wässrige unterphosphorige Säure in der Kälte mit Süfserdehydrat, und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. Es bleibt ein dicker Schleim, der an der Luft zu einer harten Masse von muschligem Bruche austrocknet. H. Rose (*Pogg.* 12, 86).

C. *Phosphorigsaure Süfserde.* — Phosphorigsaures Ammoniak gibt mit salzsaurer Süfserde einen weifsen Niederschlag, welcher, nach dem Trocknen in einer Retorte erhitzt, unter einer Feuererscheinung phosphorfreies Wasserstoffgas entwickelt. H. Rose (*Pogg.* 9, 40).

D. *Phosphorsaure Süfserde.* — a. *Halb.* — Durch Fällen eines Süfserdesalzes mit überschüssigem gewöhnlichen halbphosphorsauren Natron. Weifser schleimiger Niederschlag, der vor dem Löthrohre zu einer, auch beim Erkalten durchsichtig bleibenden, Glasperle schmilzt. Nicht in Wasser, aber in wässrigen Säuren, auch in Phosphorsäure, löslich. Vauquelin.

b. Die *saure* wird durch Auflösen der neutralen in wässriger Phosphorsäure erhalten.

Glycium und Schwefel.

A. *Schwefel-Glycium.* — Glycium, mit Schwefel bis zu dessen völligem Verdampfen erhitzt, nimmt denselben unter sehr lebhaftem Feuer auf, und bildet eine graue ungeschmolzene Masse, die sich in Wasser schwierig und ohne Entwicklung von Hydrothion löst, und die mit wässrigen Säuren rasch Hydrothiongas liefert. Wöhler. — Schwefelsaure Süfserde, in der Glühhitze durch Wasserstoffgas oder Hydrothiongas zersetzt, liefert kein Schwefel-Glycium, sondern reine Süfserde. Wöhler. — Beim Erhitzen von Süfserde mit Schwefel bleibt die Erde unzersetzt zurück. Vauquelin.

B. *Schwefligsaure Süfserde.* — Süfserdehydrat löst sich leicht in schwefliger Säure, und fällt beim Kochen der Lösung nicht daraus nieder (Unterschied von Alaunerde). Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 50, 371).

C. *Schwefelsaure Süfserde.* — a. *Sechstel.* — Man digerirt eine concentrirte Lösung der einfach-schwefelsauren Süfserde mit frischgefällter kohlensaurer Süfserde, filtrirt die entstandene Lösung von Salz b ohne Wasserzusatz, und mischt das Filtrat mit Wasser; hierdurch wird sechstel-saures Salz gefällt, während halb-saures gelöst bleibt. — Weifses Pulver, welches beim Glühen 53,2 Procent Süfserde lässt. Berzelius. Ist nach Awdejew = $6GO,SO^3+3Aq$.

b. *Drittel.* — Bildet sich bei der eben erwähnten Digestion; trocknet zu einer durchsichtigen, gummiartigen, in der Kälte harten, spröden, bei 100° weichen, zähen Masse ein, welche, stärker erhitzt, sich in eine schwammige, glänzende, nicht mehr in Wasser lösliche Masse verwandelt. Berzelius.

c. *Halb.* — Wird neben Salz a erhalten. In Wasser löslich. Berzelius.

	Drittel.		Berzelius.		Halb.		Berzelius.
3GO	38,1	48,78	49,6	2GO	25,4	38,84	39,07
SO^3	40	51,22	50,4	SO^3	40	61,16	60,93
$3GO,SO^3$	78,1	100,00	100,0	$2GO,SO^3$	65,4	100,00	100,00

d. *Einfach.* — Man löst Süfserde in überschüssiger Schwefelsäure, und entfernt den Ueberschuss der Säure durch Abdampfen und dann noch durch Auswaschen mit Weingeist. Berzelius. Das erhaltene Krystallmehl, in heissem Wasser gelöst, liefert wasserhaltende, ziemlich grofse Quadratoktaeder. *Fig.* 23; an den Seitenecken schwach abgestumpft; e : e' ungefähr = 122°. Die Krystalle verwittern über 40°, blähen sich bei stärkerm Erhitzen unter Verlust des Wassers auf, wie Alaun, verlieren beim Glühen sämmtliche Säure, theils unzersetzt, theils als schwefligsaures und Sauerstoff-Gas, und lassen reine Süfserde, jedoch sehr schwer in Schwefelsäure und fast gar nicht in Salzsäure löslich. Awdejew. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung röthet Lackmus und hat in concentrirtem Zustande Syrupdicke, Berzelius; beim Abdampfen setzt sie das Salz als Krystallmehl ab, ohne eine gummiartige Masse zu liefern. Awdejew.

	Trocken.		Berzelius.		Krystallisirt.		Awdejew.
GO	12,7	24,1	24,33	GO	12,7	14,32	13,87
SO^3	40	75,9	75,67	SO^3	40	45,09	43,99
				4HO	36	40,59	42,14
GO,SO^3	52,7	100,0	100,00	+4Aq	88,7	100,00	100,00

Hydrothiocarbon-Kali schlägt die salzsaure Süfserde nicht nieder. Berzelius.

Glycium und Selen.

A. *Selen-Glycium.* — Bildet sich beim Zusammenschmelzen von Selen mit Glycium unter starker Feuerentwicklung

als eine geschmolzene, spröde, auf dem Bruche graue und krystallische Masse. Löst sich schwierig, aber ohne Zersetzung in Wasser; die Lösung röthet sich bald durch Abscheidung von Selen. Wöhler. — Hydroselen-Ammoniak fällt die Süfserdesalze fleischroth. Berzelius.

B. *Selenigsaure Süfserde.* — a. *Einfach.* — Weifses, unauflösliches Pulver, in der Glühhitze alle Säure verlierend.

b. *Zweifach.* — Gummiartig, in Wasser löslich. Berzelius.

Glycium und Iod.

Iod-Glycium. — Glycium, in Ioddampf erhitzt, entzündet sich und liefert in weifsen Nadeln sublimirtes Iodglycium, schmelzbar und sehr flüchtig, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löslich. Wöhler.

Glycium und Brom.

Brom-Glycium. — Das Glycium verbrennt im Bromdampf bei schwacher Erhitzung zu Bromglycium, welches sich in langen, weifsen, schmelzbaren, sehr flüchtigen, in Wasser unter starker Erhitzung löslichen Nadeln sublimirt. Wöhler.

Gewässertes Bromglycium oder *Hydrobrom-Süfserde.* — Die Lösung der Süfserde in wässrigem Hydrobrom, abgedampft und längere Zeit hingestellt, liefert kleine Krystalle, wie es scheint, Würfel, sehr zerfliefslich, beim Erhitzen in Hydrobromgas und Süfserde zerfallend. Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* 44, 394).

Süfserde, in Wasser vertheilt und mit überschüssigem Brom behandelt, löst sich in geringer Menge auf, und liefert keine bleichende Flüssigkeit, sondern eine Lösung von bromsaurer und Hydrobrom-Süfserde. Balard.

Glycium und Chlor.

Chlor-Glycium. — Das Glycium, in Chlorgas schwach erhitzt, verbrennt mit starkem Glanz zu sich sublimirendem krystallischen Chlorglycium. Wöhler. — Man leitet trocknes Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Süfserde und Kohle. H. Rose (*Pogg.* 9, 39). Wöhler bringt das Gemenge von Süfserde und Kohle in eine Glasröhre, und diese in eine Porcellanröhre. Bussy (*J. Chim. med.* 4, 455) glüht ein Gemenge von Süfserde mit Zucker und Mehl im bedeckten Tiegel und setzt die kohlige Masse im glühenden Porcellanrohr dem Chlorgas aus. Da die Süfserde etwas Eisenoxyd zu enthalten pflegt, so ist dem Chlorglycium Chloreisen beigemischt, wovon es Bussy durch Destillation in einer Glasröhre befreit. — Das Chlorglycium sublimirt sich im kältern Theil der Röhre in seidenglänzenden Nadeln und Flocken, zum Theil dicht verwebt, oder zu einer dichten Masse zusammengebacken.

Rose, Wöhler. Es schmilzt bei schwacher Hitze zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei stärkerer Hitze sich wieder in weifsen Nadeln sublimirt. Rose. — Wird durch Kalium bei gelinder Erhitzung unter heftiger Feuerentwicklung zersetzt. Wöhler, Bussy.

	Berechnung.		Awdejew.	
G	4,7	11,72	13,28 bis	11,74
Cl	35,4	88,28	86,72 »	88,26
GCl	40,1	100,00	100,00	100,00

Gewässertes Chlorglycium oder *salzsaure Süfserde.* — Das Chlorglycium löst sich in Wasser unter starker Erhitzung und Zischen und zerfliefst rasch an der Luft. Rose, Wöhler, Bussy. Die Lösung ist fast klar; nur der Theil des Chlorglyciums, der mit der bis zum Erweichungspuncte erhitzten Glasröhre in Berührung war, scheidet beim Auflösen etwas Süfserde in Schuppen ab. Awdejew. — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen von Süfserde in wässriger Salzsäure. Sie gibt beim Abdampfen undeutliche Krystalle. Vauquelin. Sie sind = GCl + 4Aq. Awdejew. Sie verlieren beim Glühen die Salzsäure und lassen Süfserde. Berzelius. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und zerfliefsen nicht [?] an der Luft. Vauquelin.

Sättigt man Salzsäure mit Süfserde und dampft die Lösung zur Trockne ab, so bleibt eine gummiartige Masse, welche 49,135 Th. (2 At.) Süfserde auf 50,865 Th. (1 At.) hypoth. trockne Salzsäure hält. — Eine noch basischere Verbindung fällt in weifsen Flocken nieder beim Kochen der wässrigen Lösung der eben genannten für sich oder mit Süfserdehydrat, oder beim Versetzen der kalten Lösung mit unzureichendem Ammoniak. Berzelius.

Glycium und Fluor.

Fluor-Glycium und *flusssaure Süfserde.* — Die Auflösung der Süfserde in wässriger Flusssäure trocknet zu einer farblosen, durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein, welche unter 60° klar bleibt, bei 100° Wasser verliert, milchweifs wird, sich dann wie Alaun aufbläht, und beim Glühen, wenn nicht zuvor alles Wasser ausgetrieben ist, einen Theil der Säure verliert. Löst sich auch nach dem Erhitzen leicht in Wasser. Die Auflösung schmeckt weniger süfs, als die der übrigen Süfserdesalze. Mit Alkalien zu Doppelsalzen verbindbar. Berzelius (*Pogg.* 1, 22).

Glycium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Süfserde.* — Nicht krystallisirbar, wird beim Abdampfen als dehnbarer Teig oder als weifses Pulver erhalten; schmeckt sehr süfs, dann herb. Schmilzt leicht, wird zuerst basisch, und verliert dann alle Säure.

Löst sich leicht in Wasser und Weingeist; zerfliefst an der Luft. Vauquelin.

B. *Kohlensaures Süfserde-Ammoniak.* — Die kohlensaure Süfserde löst sich in grofser Menge in wässrigem kohlensauren Ammoniak auf. Farblose Flussigkeit, die sowohl durch Erhitzen, als durch Säuren zersetzt wird. Vauquelin. — Durch Ammoniak gefälltes Süfserdehydrat löst sich sehr leicht in wässrigem kohlensauren Ammoniak, C. Gmelin, die geglühte Erde selbst in Monaten nur sehr wenig, Gr. Schaffgotsch. Auch die aus der Lösung in Kali durch Erhitzen desselben gefällte Erde löst sich fast gar nicht in kohlensaurem Ammoniak. C. Gmelin.

Glycium und Kalium.

A. *Süfserde-Kali.* — Das durch Ammoniak aus einem Süfserdesalze gefällte Hydrat, mit kaltem oder kochendem Wasser gewaschen, löst sich leicht in wässrigem Kali; eben so das durch weniger Kali gefällte Hydrat bei Zusatz von mehr Kali, C. Gmelin; dessgl. die kohlensaure Süfserde, welche aus der Auflösung in kohlensaurem Kali, C. Gmelin, oder in kohlensaurem Amoniak, Gr. Schaffgotsch, durch Sieden gefällt wurde. Die aus der Auflösung in Kali durch Sieden gefällte Erde löst sich auch nach dem Auswaschen nicht mehr in kaltem Kali, aufser, wenn sie zuvor in Säuren gelöst und daraus durch Ammoniak gefällt wird. C. Gmelin. Die aus der Lösung in Kali durch Kochen gefällte Erde ist nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser leicht in kaltem Kali löslich. Gr. Schaffgotsch.

Die Auflösung der Süfserde in concentrirter Kalilauge bleibt beim Kochen klar; die in verdünnterer setzt hierbei einen Theil der Süfserde ab, und bei noch gröfserer Verdünnung noch unter dem Siedpunct sämmtliche. C. Gmelin. Hat sich eine Lösung in concentrirterer Kalilauge bei fortgesetztem Kochen getrübt, so bewirkt Wasserzusatz einen Niederschlag; bei gröfserer Verdünnung ist die Fällung beim Kochen fast vollständig; bei sehr grofser muss man lange kochen, bis Fällung erfolgt. Die durch Kochen gefällte Erde löst sich beim Erkalten der Flüssigkeit nur höchst wenig wieder auf; sind aber nur wenige Flocken gefällt, so lösen sie sich bei jedesmaligem Erkalten und erscheinen wieder bei jedesmaligem Kochen. Graf Schaffgotsch. — Säuren und Ammoniaksalze schlagen die Süfserde nieder, erstere, im Ueberschuss hinzugefügt, lösen sie wieder auf.

B. *Kohlensaures Süfserde-Kali.* — Kohlensaure Süfserde wird von wässrigem kohlensauren Kali aufgelöst. Die durch Kochen der Lösung in Kali gefällte, C. Gmelin, und die geglühte Süfserde, Schaffgotsch, lösen sich nicht. — Die durch Uebersät-

tigung der salzsauren Süfserde mit kohlensaurem Kali erhaltene Lösung scheidet beim Kochen um so weniger Süfserde aus, je concentrirter sie ist, aber auch bei starker Verdünnung nicht alle. Der Niederschlag, völlig gewaschen, was schwierig erfolgt, weil er das Papier verschleimt, ist reines Süfserdehydrat, frei von Kali und Kohlensäure, aber völlig in kalter Kalilauge löslich, also von dem aus der Lösung in Aetzkali durch Kochen gefällten Hydrat verschieden. C. Gmelin. Die Auflösung lässt bei mäfsigem Zusatz von Säuren die kohlensaure Süfserde fallen.

C. *Schwefelsaures Süfserde-Kali.* — Man dampft die wässrige Lösung von 14 Th. (1 At.) schwefelsaurem Kali und 15 Th. (etwas mehr als 1 At.) krystallisirter einfach-schwefelsaurer Süfserde gelinde ab, wobei sich das Doppelsalz als Krystallrinde absetzt. Die überschüssige schwefelsaure Süfserde wird mit kaltem Wasser abgespült. Man darf nicht so weit abdampfen, dass sich die Flüssigkeit trübt, sonst zersetzt sich das Doppelsalz, und beim Erkalten erstarrt Alles zu einem leicht löslichen Gemenge der 2 einfachen Salze. — Löst sich sehr langsam, aber reichlich in Wasser. Wird durch Rothglühen nur theilweise zersetzt, so dass Wasser das schwefelsaure Kali nebst etwas schwefelsaurer Süfserde löst, während Süfserde bleibt. Awdejew.

	Krystallisirt.		Awdejew.
KO	47,2	29,89	30,10
GO	12,7	8,05	8,08
$2SO^3$	80	50,66	49,75
2HO	18	11,40	12,07
KO,SO^3+GO,SO^3+2Aq	157,9	100,00	100,00

D. *Fluor-Glycium-Kalium* und *flusssaures Süfserde-Kali.* — 1. Beim Vermischen der salzsauren Süfserde mit überschüssigem flusssauren Kali fällt eine Gallerte nieder, welche, in heifsem Wasser gelöst, beim Erkalten kleine schuppige Krystalle liefert. Berzelius. — 2. Die Lösung der Süfserde in wässriger Flusssäure, mit der Lösung von Fluorkalium gemischt, liefert beim Abdampfen dieselben Schuppen, durch Umkrystallisiren zu reinigen. Awdejew. — Die Krystalle sind wasserfrei, verknistern beim Erhitzen, und lösen sich schwer in Wasser, Awdejew; viel reichlicher in heifsem, als in kaltem. Berzelius. — Gay-Lussac u. Thénard hatten dieses Salz für flusssaure Süfserde angesehen.

	Krystallisirt.		Awdejew.
K	39,2	48,22	47,49
G	4,7	5,78	5,75
2F	37,4	46,00	
KF,GF	81,3	100,00	

Glycium und Natrium.

A. *Süfserde-Natron.* — Das Süfserdehydrat löst sich in Natronlauge.

B. *Kohlensaures Süfserde-Natron.* — Kohlensaure Süfserde löst sich in wässrigem kohlensauren Natron. — 100 Th. geglühte Süfserde, mit überschüssigem trocknen kohlensauren Natron $1\frac{1}{2}$ Stunden geglüht, treiben nur 8,73 bis 9,53 Th. Kohlensäure aus; bei Wasserzusatz bleiben $\frac{1}{9}$ der Erde ungelöst; der gelöste Theil wird durch die Kohlensäure der Luft allmälig gefällt. Gr. Schaffgotsch. — Vor dem Löthrohr verhält sich die Süfserde gegen kohlensaures Natron, Borax und phosphorsaures Natron-Ammoniak wie die Yttererde. Berzelius.

Glycium und Lithium.

In wässrigem kohlensauren Lithon löst sich die Süfserde nur in sehr geringer Menge auf. C. G. Gmelin.

Fernere Verbindung des Glyciums.

Mit Eisen.

ZWÖLFTES CAPITEL.

ALUMIUM.

Marggraf. Dessen *Schriften* 1, 199, 212 u. 226.
Bergman de confectione aluminis. *Opusc.* 1, 279.
Scheele de silice, argilla et alumine. *Opusc.* 2, 67; auch *Crell N. Entd.* 3, 174.
Theod. v. Saussure. Alaunerde. *J. Phys.* 52, 290; auch *Scher. J.* 7, 444.
Clement u. Desormes und Thénard u. Roard. Alaun. *Ann. Chim.* 57, 327 u. 59, 58; auch *N. Gehl.* 2, 364.
Wöhler. Alumium und Chloralumium. *Pogg.* 11, 146.
Liebig. Alumium und Alaunerde. *Ann. Pharm.* 17, 43.

Aluminum, Aluminium.

Geschichte. Der vielleicht schon den Alten bekannt gewesene Alaun (wenn sie nicht unter Alaun einen Vitriol verstanden), welcher bis ins 15. Jahrhundert aus dem Orient zu uns kam, wurde schon von den Alchemisten als eine Verbindung der Schwefelsäure mit einer Erde erkannt, welche Stahl u. A. für Kalkerde hielten, von welcher Geoffroy 1728 die Gegenwart im Thone nachwies, und von welcher Marggraf 1754 die Eigenthümlichkeit darthat. Oerstedt (Ferussac *Bull. d. Sc. mathem. etc.* 1826, 275) lehrte die Bereitung des Chloralumiums, aus welchem es Wöhler gelang, das Alumium abzuscheiden.

Vorkommen. Nach dem Silicium das verbreitetste leichte Metall; findet sich als reine Alaunerde, als Alaunerdehydrat, als schwefelsaure und phosphorsaure (zum Theil mit andern schwefel- und phosphor-sauren Salzen vereinigt), als kieselsaure (für sich und in Verbindung mit andern

kieselsauren Salzen sehr viele Steinarten bildend), und als honigsteinsaure Alaunerde; oder mit Süfserde, Bittererde, Zinkoxyd, Bleioxyd und Eisenoxydul verbunden; aufserdem als Fluor-Alumium-Natrium. In sehr geringer Menge in Pflanzenkörpern, nicht in thierischen.

Darstellung. Man bringt auf den Boden eines Porcellantiegels höchstens 10 erbsengrofse Kugeln Kalium, frei von Steinöl und kohliger Materie, darüber ein gleiches Volum Chloralumium, bindet den Deckel mit Drath fest, und erhitzt über der Weingeistlampe zuerst gelinde, dann, nach eingetretener Feuerentwicklung, stärker. Kohlehaltendes Kalium liefert mit Kohle verunreinigtes Alumium; das Kalium darf nicht vorwalten, weil es bei der nachherigen Behandlung mit Wasser Kali bildet, welches die Oxydation des Alumiums durch das Wasser veranlasst; bei zu viel Chloralumium verflüchtigt sich ein Theil desselben während der Feuerentwicklung. — Man wirft den erkalteten Tiegel, der eine schwarzgraue, fast völlig geschmolzene Masse hält, in ein grofses, ganz mit kaltem Wasser gefülltes *Glas*, damit keine Erhitzung eintrete, wobei sich das *Chlorkalium und* übrige Chloralumium unter schwacher Entwicklung eines übelriechenden Wasserstoffgases löst, decanthirt vom grauen pulvrigen Alumium, wäscht dieses auf dem Filter mit kaltem Wasser und trocknet. Wöhler. — Durch die heftige Feuerentwicklung, welche bei dieser Weise eintritt, wird sehr viel Chloralumium vor seiner Zersetzung theils verflüchtigt, theils herausgeschleudert, besonders bei Anwendung eines Platintiegels. Liebig. — 2. Man biegt eine 3 bis 4 Linien weite, sehr dünne Glasröhre 1 Zoll weit vom verschlossenen Ende ein wenig, füllt diesen Theil mit Chloralumium, schiebt 2 bis 3 erbsengrofse Kaliumkugeln mittelst eines Glasstabes in den horizontalen Theil der Röhre bis nahe zur Biegung, erhitzt das Chloralumium gelinde, so dass sein Dampf langsam über das Kalium streicht, welches unter Aufnahme des Chlors erglüht. Man schiebt wiederholt frische Kaliumkugeln ein, und fährt fort, bis alles Chloralumium verschwunden ist. Man zerschlägt die Röhre, wirft die Stücke in viel kaltes Wasser, und wäscht das *Alumium* erst mit kaltem Wasser, dann mit starkem Weingeist. Man kann auch gleich anfangs alles nöthige Kalium einschieben; es entzündet sich eine Kugel nach der andern. Eine dicke Glasröhre springt durch die Feuerentwicklung. Weil das feuchte Alumium an der Luft bald seinen Metallglanz verliert, so ist zuletzt das Waschen mit Weingeist vorzuziehen. Liebig. — Indem H. Davy (*Gilb.* 37, 186) über weifsglühende Alaunerde Kaliumdämpfe leitete, erhielt er kleine graue metallglänzende Theilchen, durch Alaunerde-Kali vertheilt.

Eigenschaften. Graues Pulver, dem gepulverten Platin ähnlich, mit einzelnen zinnweifsen Flittern. Das Pulver wird unter dem Polirstahl ebenfalls zinnweifs, und lässt sich im Achatmörser zu gröfseren metallglänzenden Flittern zusammendrücken, viel weifser, als Yttrium, und, wie es scheint, etwas ductil. Schmilzt nicht bei abgehaltener Luft, einem Gebläsefeuer ausgesetzt, in welchem Gusseisen schmilzt, wird aber dadurch dunkler und minder leicht oxydirbar. Leitet

im pulvrigen Zustande, als Zwischenglied zwischen einem hydroelektrischen Paare, nicht die Elektricität. Wöhler. Leitet nach dem Zusammenschmelzen die Elektricität. Tod Thomson (*Phil. Mag. J.* 7, 441).

Verbindungen des Alumiums.

Alumium und Sauerstoff.

Alaunerde. A^2O^3.

Alumiumoxyd, *Thonerde*, *Alumine*. — Findet sich in der Natur fast rein als *Sapphir*, *Rubin* und *Korund*.

Bildung. Das Alumium verändert sich nicht in trockner Luft; darin bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Feuer zu weifser, ziemlich harter Alaunerde; in Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es mit einem Glanze, den das Auge kaum ertragen kann, und mit einer solchen Wärmeentwicklung, dass die sich bildende Alaunerde theilweise schmilzt. — Das Alumium bleibt in kaltem und lauem Wasser blank, entwickelt nahe bei dessen Siedpunct sehr langsam Wasserstoffgas, was dann auch nach dem Erkalten noch einige Zeit fortdauert. In Kalilauge, auch in sehr verdünnter, löst es sich sehr leicht unter Wasserstoffgasentwicklung; auch in wässrigem Ammoniak, welches hierbei ungewöhnlich viel Alaunerde löst; dessgl. in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure. Von kalter concentrirter Salpeter- oder Schwefel-Säure wird es nicht angegriffen, aber in erhitztem Vitriolöl löst es sich rasch unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wöhler.

Darstellung. 1. Berzelius fällt eisenfreie Alaunauflösung in der Hitze durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron, und digerirt den Niederschlag einige Zeit damit, um alle anfangs niedergefallene basisch-schwefelsaure Alaunerde zu zersetzen, löst den wohl ausgewaschenen Niederschlag, dem kohlensaures Alkali anhängt, in Salzsäure, filtrirt die Flüssigkeit, wofern sie nicht klar ist, schlägt durch Ammoniak das Alaunerdehydrat nieder und glüht dasselbe. — 2. Bucholz (*Beiträge* 1, 74) fällt die Alaunlösung durch überschüssiges kohlensaures Natron, löst den ausgewaschenen Niederschlag in heifser verdünnter Salpetersäure, schlägt hieraus durch kohlensaures Natron das Alaunerdehydrat nieder, und glüht es nach vollständigem Auswaschen. — Beim Fällen des Alauns mit Ammoniak erhält man basisch-schwefelsaure Alaunerde. — 3. Liebig fällt die Lösung des eisenfreien Alauns durch etwas überschüssigen salzsauren Baryt, dampft das Filtrat zur Trockne ab, glüht den Rückstand und zieht durch Salzsäure-haltendes Wasser das Chlorbaryum und Chlorkalium aus. — 4. Gay-Lussac (*Ann.*

Chim. Phys. 5, 101) glüht Ammoniak-Alaun. Derselbe muss jedoch ganz frei von Kali-Alaun sein.

Eigenschaften. Der Sapphir, Rubin und Korund erscheint in Krystallen des 3 u. 3gliedrigen Systems. Grundform: spitziges Rhomboeder. *Fig.* 151; aufserdem *Fig.* 131, 132, 135, 137, 153 u. a. Gestalten. $r^3 : r^5 = 86° 38'$; $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 93° 22'$; $p : r$ oder $r^1 = 122° 50'$. Hauy. Spec. Gew. des Rubins 3,531 Brisson, des Sapphirs 3,562 Muschenbroek, des Korunds 3,944 Mohs, 4,009 Breithaupt. Nach dem Diamant der härteste Körper. — Die künstlich dargestellte Alaunerde erscheint weifs, und nach schwachem Glühen sehr locker und zart anzufühlen, Bucholz, Liebig, nach heftigem als eine zusammengebackene, am Stahl Funken gebende, beinahe der englischen Feile widerstehende Masse; ihr spec. Gew. beträgt nach heftigem Glühen 4,152 bei 4° im luftleeren Raume, Royer u. Dumas. — Die künstliche *und natürliche* Alaunerde schmilzt in heftiger Hitze, leichter als Kieselerde, zu einem wasserhellen Glase. — Morveau erhielt aus künstlicher Erde in einer mit Sauerstoffgas angefachten Flamme einen weifsen Schmelz; H. Davy schmelzte sie im Kreise einer sehr starken Volta'schen Säule; Stromeyer im Marcet'schen Gebläse; Clarke schmelzte im Knallgasgebläse den Rubin (welcher zu einer weifsen undurchsichtigen Kugel erstarrte), den Korund und die künstliche Erde, welche ein gelbliches durchsichtiges Glas lieferte; Gaudin schmolz künstliche Alaunerde, welche nach 4) dargestellt war, im Knallgasgebläse zu einer wasserhellen haselnussgrofsen Kugel, mit einer Höhlung, die krystallisirten Korund enthielt. Die nach dem Verbrennen des Alumiums in Sauerstoffgas bleibende geschmolzene Alaunerde ist gelblich und schneidet in Glas. Wöhler.

Künstlicher Rubin. Zuerst von Gaudin (*Ann. Pharm.* 23, 234; *J. pr. Chem.* 12, 448) dargestellt. Man breitet gut ausgesüfstes frisches Alaunerdehydrat 1 Messerrücken dick auf einem Uhrglase aus, befeuchtet es mit 1 bis 2 Tropfen einer mäfsig concentrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, knetet die Masse durcheinander, trocknet sie langsam auf dem Stubenofen, füllt die hierbei entstehenden Risse immer wieder mit Alaunerdehydrat aus, fasst nach völligem Austrocknen ein 1 Zoll langes Stück in die Zange, und lässt auf dessen Rand das Knallgasgebläse wirken. In einigen Minuten entstehen durchsichtige Kugeln von der Farbe des Rubins, Quarz und Topas ritzend. Böttger (*Ann. Pharm.* 29, 85). Gaudin wendet die durch Glühen des Ammoniakalauns erhaltene Alaunerde mit wenig Chromoxyd an; der künstliche Rubin hat nach ihm die Farbe, Härte und Spaltbarkeit des natürlichen. vgl. Elsner (*J. pr. Chem.* 17, 175).

Die Alaunerde ist geruch- und geschmack-los. Ihr Pulver, mit verdünntem salpetersauren Kobaltoxyd befeuchtet und heftig geglüht, färbt sich lebhaft blau.

	Berechnung.		Berzelius.	H. Davy.
2 Al	27,4	53,31	53,3	56
3 O	24	46,69	46,7	44
Al^2O^3	51,4	100,00	100,0	100

(Al^2O^3 = 342,34 + 300 = 642,34. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch Kalium in der Weifsglühhitze. Durch Kohle bei Gegenwart von Eisen. — Nicht durch galvanische

Elektricität unter Vermittlung des Quecksilbers, H. Davy; nicht durch Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze, H. Rose.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Alaunerdehydrat.* — *α. Einfach-gewässerte Alaunerde.* — Findet sich als *Diaspor.* — Der Diaspor erscheint als eine durchscheinende krystallisch-körnige Masse, von 3,43 spec. Gew. Er zerknistert heftig, in einer Glasröhre erhitzt, und zerfällt zu kleinen, weifsen, glänzenden Schuppen, die bei stärkerer Hitze Wasser entwickeln. Berzelius. Er verliert sein Wasser erst bei 360° vollständig, und daher noch nicht beim Kochen mit Vitriolöl. Dufrénoy. Er löst sich nicht in kochender Salzsäure, welche blofs beigemengtes Eisenoxyd entzieht. Hess (*Pogg.* 18, 255), Dufrénoy (*J. pr. Chem.* 11, 129). vgl. Children (*Ann. Phil.* 4, 146).

		Diaspor.		Hess.
Al^2O^3		51,4	85,1	85,52
HO		9	14,9	14,48
Al^2O^3,HO		60,4	100,0	100,00

β. Zweifach-gewässerte Alaunerde? — Berthier (*Schw.* 34, 454) fand in einem natürlichen Hydrat von Beaux und Bucholz fand in dem aus der salpetersauren Alaunerde durch kohlensaures Natron gefällten Hydrat 72 Proc. Erde und 28 Wasser.

γ. Dreifach-gewässerte Alaunerde. — Findet sich als *Gibbsit.* — 1. Man fällt salz- oder salpeter-saure Alaunerde durch überschüssiges Ammoniak, wäscht den gallertartigen Niederschlag gut aus und trocknet. — Bei der Anwendung von schwefelsaurer Alaunerde oder Alaun fällt Schwefelsäure-haltendes Hydrat nieder. Berzelius. — Saussure unterscheidet ein schwammiges und ein gallertartiges Hydrat. Ersteres wird nach ihm aus concentrirtern Alaunerdelösungen durch ätzendes oder kohlensaures Ammoniak gefällt, und trocknet nach dem Auswaschen zu einer undurchsichtigen erdigen Masse aus. Letzteres fällt bei Anwendung verdünnter Lösungen nieder und stellt nach dem Trocknen eine durchscheinende, gelbliche, spröde Masse von glattem muschligen Bruche dar, welches nicht an der Zunge hängt, nicht im Wasser zergeht, und zwar, gleich dem schwammigen, 59 Proc. Wasser enthält, hiervon jedoch in der Rothglühhitze nur 43, in der Weifsglühhitze 49,25 Proc. verliert. — Nach Berzelius's Vermuthung enthält dies gallertartige Hydrat noch etwas von der Säure, aus der die Erde gefällt war, und ist also ein basisches Salz. — Dagegen fand Liebig Folgendes: Fällt man eine concentrirte Alaunlösung durch Ammoniak, so ist der gallertartige Niederschlag zwar undurchsichtig, wird aber nach wochenlangem Auswaschen, wobei er fortwährend Schwefelsäure an das Wasser abgibt, immer durchsichtiger. Der aus einer verdünnten Alaunlösung erhaltene Niederschlag ist von Anfang an durchsichtig, und gibt, nach dem Auswaschen geglüht, hornartige, harte Alaunerde; und eben so verhält sich das aus salzsaurer Alaunerde durch Ammoniak gefällte Hydrat. — 2. Wässriges Kali, mit Alaunerdehydrat gesättigt, setzt, in Flaschen aufbewahrt oder der Luft dargeboten, ein schwerlösliches Hydrat ab, nach dem Auswaschen ganz frei von Kali. v. Bonsdorff.

Der Gibbsit ist stalaktitisch, durchscheinend, von fasrigem Gefüge, und löst sich leicht in Säuren. — Das nach 1) erhaltene Hydrat ist bald eine weifse, undurchsichtige,

zarte, zerreibliche, bald eine durchscheinende, zusammenhängende Masse, stark an der Zunge hängend, mit Wasser zu einem zähen Teige zergehend. Zeigt blofs bei Verunreinigung mit Eisenoxyd beim Anhauchen Thongeruch. Es verliert in der Glühhitze sein Wasser unter bedeutender Verringerung des Volums. Es löst sich leicht in Säuren. — Das nach 2) dargestellte Hydrat besteht aus kleinen Krystallkörnern, zu einer zusammenhängenden Rinde, oder warzenförmig oder knollig vereinigt. Es verliert in der Glühhitze sein Wasser. Es löst sich fast gar nicht in kalter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, äufserst langsam in kochender Salzsäure, etwas schneller in erhitzter Schwefelsäure. v. Bonsdorff (*Pogg.* 27, 275).

Berechnung.			Torrey. *Gibbsit.*	Berzelius. künstl. 1)	Bonsdorff. künstl. 2)
Al^2O^3	51,4	65,56	64,8	65	65,35
3 HO	27	34,44	34,7	35	34,65
Al^2O^3,3HO	78,4	100,00	99,5	100	100,00

Auch der in regelmäfsig 6seitigen Säulen vorkommende *Hydrargyllit* ist ein Alaunerdehydrat, von noch unbekanntem Mischungsverhältniss. G. Rose (*Pogg.* 48, 564; 50, 656).

b. Mit Säuren zu *Alaunerdesalzen.* Die Alaunerde zeigt gegen die Säuren geringere Affinität, als die bis jetzt betrachteten Erden. Der Sapphir, Rubin und Korund ist in Säuren unlöslich. vgl. (I, 38). Die künstlich erhaltene geglühte Alaunerde löst sich sehr schwierig. Ihr feines Pulver löst sich langsam beim Erhitzen mit einem Gemische von gleichviel Vitriolöl und Wasser bis zum Verdampfen eines Theils der Säure, Berzelius; auch löst es sich langsam in kochender Salzsäure, die auf den gepulperten Sapphir nicht einwirkt, H. Rose (*Pogg.* 52, 595). Durch starkes Glühen mit einem Ueberschuss eines fixen Alkali's wird selbst der Sapphir leicht in Säuren löslich. Das gewöhnliche Hydrat löst sich ziemlich leicht. — Die Alaunerdesalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; meistens in Wasser auflöslich und häufig krystallisirbar. — Die normalen Alaunerdesalze halten auf 1 At. Erde, weil diese 3 At. Sauerstoff hält, 3 At. Säure. — Die löslichen zeigen einen sauren, sehr zusammenziehenden und schwach süfslichen Geschmack, und röthen Lackmus stark. — Durch Glühhitze werden sie, wenn die Säure nicht fix ist, unter Verflüchtigung oder Zersetzung der Säure und Rücklassung der Alaunerde zerstört. Mit verdünntem salpetersauren Kobaltoxyd befeuchtet und geglüht, geben sie einen schön blauen Rückstand. Aus den aufgelösten Alaunerdesalzen schlagen alle Alkalien und alle bis jetzt betrachtete Erden, weifse gallertartige Flocken von Alaunerdehydrat nieder; ein Ueberschuss von Kali oder Natron löst den Niederschlag wieder auf, durch Zusatz von Salmiak wieder fällbar; stark überschüssiges Ammoniak löst nur eine sehr geringe Menge; Salmiak löst nichts. Auch einfach- oder zweifach-kohlen-

saures oder hydrothionsaures Ammoniak, Kali oder Natron und, nach Fuchs, auch kohlensaurer Kalk fällen Alaunerdehydrat, unter Freiwerden der Kohlensäure oder Hydrothionsäure; ein Ueberschuss des kohlensauren Ammoniaks, Kali's oder Natrons löst nur sehr wenig auf, am meisten, wenn sie sehr concentrirt sind. — Phosphorsaures Natron fällt aus den normalen Alaunerdesalzen phosphorsaure Alaunerde in durchscheinenden weifsen Flocken, in Säuren oder Kali löslich. Concentrirte Auflösungen von Alaunerdesalzen liefern beim Vermischen mit Schwefelsäure und Kali oder Ammoniak, so dass die Säure vorwaltet, in einigen Minuten Alaunkrystalle. — Einfach-scheelsaures Natron fällt die Salze vollständig. Anthon. — Mit schwefelsaurem und essigsaurem oder ameisensaurem Kali zugleich gemischt, trüben sie sich beim Erwärmen durch Bildung eines basischen Doppelsalzes, auch bei Gegenwart freier Essigsäure. Liebig. — Einfach-Cyaneisenkalium schlägt langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen ein weifses, sich bald grünendes und bläuendes, Gemenge von blausaurem Eisenoxydul und von Alaunerdehydrat nieder, wobei Blausäure frei wird. Ittner. Bernsteinsaure Alkalien fällen die Alaunerdesalze bei nicht zu grofser Verdünnung; Galläpfeltinctur fällt aus ihnen gelbliche Flocken. — Die Alaunerdesalze werden nicht gefällt durch Hydrothion, Kieselflusssäure, Kleesäure, kleesaure Alkalien und weinsaure Alkalien.

c. Mit sämmtlichen Alkalien und mit den meisten der übrigen Erden zu mannigfaltigen, zum Theil im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen, in welchen die Alaunerde die Stelle einer schwachen Säure vertritt, und welche *Aluminate* genannt werden.

Alumium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Alaunerde. — Kohlensaure Alkalien schlagen aus einem Alaunerdesalz nicht kohlensaure Alaunerde, sondern eine Verbindung der Alaunerde mit wenig kohlensaurem Alkali nieder. Das Hydrat ist jedoch in wässriger Kohlensäure in geringer Menge auflöslich, und fällt beim Erwärmen oder Aussetzen an die Luft daraus wieder als kohlensäurefreies Hydrat nieder. Th. Saussure.

Alumium und Boron.

Boraxsaure Alaunerde. — a. *Sechsfach.* — Durch Fällen der Alaunauflösung mittelst Boraxes. — Weifse, perlglänzende, zart anzufühlende Schuppen, Beudant; sehr wenig in Wasser löslich.

b. *Saurere.* — Im Feuer zu einem Glase schmelzend, von herbem Geschmacke.

Alumium und Phosphor.

A. *Phosphor-Alumium.* — Alumium, in Phosphordampf zum Glühen erhitzt, verbindet sich damit unter ziemlich lebhafter Feuerentwicklung zu einem schwarzgrauen Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz mit dunkelgrauer Farbe annimmt, nach Phosphorwasserstoffgas riecht, und dieses im schwerentzündlichen Zustande unter kaltem Wasser langsam, unter warmem schneller entwickelt. WÖHLER.

B. *Unterphosphorigsaure Alaunerde.* — Wässrige unterphosphorige Säure, in der Kälte mit Alaunerdehydrat gesättigt und nach dem Filtriren im Vacuum verdunstet, lässt einen dicken Schleim, welcher an trockner kalter Luft zu einer glänzenden, spröden, gummiähnlichen, nicht zerfliefslichen Masse von muschligem Bruch austrocknet. Diese gibt beim Erhitzen in einer Retorte zuerst leicht-, dann schwer-entzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt einen röthlichen Rückstand. H. ROSE (*Pogg.* 12, 86).

C. *Phosphorigsaure Alaunerde.* — Man fällt die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Dreifach-Chlorphosphors in Wasser durch Alaunlösung. So lange letztere Lösung unzureichend ist, verschwindet der Niederschlag beim Schütteln wieder; auch gibt die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen noch einen starken. — Weifses Pulver, welches, in einer Retorte geglüht, Wasserstoffgas mit Phosphordampf entwickelt und einen weifsen Rückstand lässt. H. ROSE (*Pogg.* 9, 39).

D. *Gewöhnlich phosphorsaure Alaunerde.* — a. *Halb.* — Hierher scheint der *Türkis* oder *Kalait* zu gehören, welcher nach JOHN's Analyse als $2Al^2O^3,PO^5+5Aq$ zu betrachten ist, durch Kupferoxyd gefärbt.

b. *Zweidrittel.* — Findet sich als *Wawellit, Lasionit* oder *Striegisan* in geraden rhombischen Säulen von 2,33 spec. Gewicht. — Wird als ein weifser, dem Hydrat ähnlicher, jedoch minder durchscheinender Niederschlag erhalten beim Vermischen der wässrigen sauren phosphorsauren Alaunerde mit überschüssigem Ammoniak oder eines Alaunerdesalzes mit Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron und dann mit Ammoniak oder essigsaurem Ammoniak. Das Salz färbt die Löthrohrflamme bläulichgrün. FUCHS (*Schw.* 24, 121).

	Wawellit.		FUCHS.	BERZELIUS.
$3 Al^2O^3$	154,2	38,07	37,2	35,35
$2 cPO^5$	142,8	35,26	35,1	33,40
12 HO	108	26,67	28,0	26,80
Flusssäure, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyd				3,81
	405	100,00	100,3	99,36

Nach BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 12, 16; *Jahresbericht* 15, 197) kommt Fluor-Alumium wesentlich im Wawellit vor, und er betrachtet ihn als $3(4Al^2O^3,3PO^5+18Aq)+Al^2F^3$. FUCHS fand kein Fluor und ERDMANN (*Schw.* 69, 154) nur Spuren.

Kohlensaures Kali entzieht dem Salze bei längerer Digestion sämmtliche Phosphorsäure und löst auch etwas Alaunerde auf, die sich jedoch durch hindurchgeleitetes kohlensaures Gas fällen lässt. Vauquelin (*Ann. Chim.* 96, 213; *Ann. Chim. Phys.* 21, 138). Das Salz tritt an wässriges Ammoniak nur wenig Phosphorsäure ab. Es löst sich leicht in wässrigem Kali; Salmiak schlägt hieraus das unveränderte Salz nieder; Kalkwasser oder salzsaurer Kalk sämmtliche Phosphorsäure in Gestalt von phosphorsaurem Kalk, während die Alaunerde gelöst bleibt, oder sich wenigstens vom Niederschlage durch Behandeln mit Kali entziehen lässt, und Kieselfeuchtigkeit fällt daraus kieselsaures Alaunerde-Kali als Gallerte, während alle Phosphorsäure in der Flüssigkeit bleibt. Fuchs. Die Lösung des Salzes in Salzsäure, mit Weinsäure, dann mit Ammoniak versetzt, lässt bei Zusatz von salzsaurer Bittererde alle Phosphorsäure als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak fallen, während alle Alaunerde gelöst bleibt. Otto. — Es löst sich nicht in Wasser, aber in wässriger Salz- oder Salpeter-Säure; aus letzterer Auflösung, wenn sie neutralisirt ist, fällt essigsaures Bleioxyd einen Theil der Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd. Fuchs (*Schw.* 24, 122). Auch fällt salpetersaures Silberoxyd bei behutsamem Zusatz von Ammoniak gelbes drittel-phosphorsaures Silberoxyd. H. Rose.

c. *Anderthalb?* — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron gibt mit Alaunlösung einen gallertartigen Niederschlag, der zu einem weifsen, geschmacklosen Pulver austrocknet, nicht in Wasser und Salmiaklösung, dagegen in Säuren (auch Essigsäure, Wittstein) und wässrigem Kali löslich, im Feuer einen weifsen Schmelz liefernd.

d. *Saures.* — Durch Auflösen von a, b oder c in Phosphorsäure. — Beim Abdampfen gummiartig, schmilzt zu einem durchsichtigen Glase, zerfliefst an der Luft. Fourcroy.

Die *pyrophosphorsaure Alaunerde* löst sich nicht in Essigsäure, unterscheidet sich also dadurch von der gewöhnlichen. Wittstein (*Repert.* 63, 224).

Alumium und Schwefel.

A. *Schwefel-Alumium.* — Der Schwefel lässt sich über Aluminium abdestilliren, ohne sich damit zu vereinigen; wirft man ihn aber auf glühendes Alumium, so wird er unter lebhaftem Erglühen aufgenommen. — Schwarze, halb metallglänzende, zusammengesinterte Masse, welche unter dem Polirstahl eisenschwarz wird, stechend und nach Hydrothion schmeckt, an der Luft unter Entwicklung von Hydrothion allmälig aufschwillt und zu einem grauweifsen Pulver zerfällt, und sich unter Wasser rasch in Hydrothiongas und graugefärbte Alaunerde zersetzt. Wöhler.

B. *Schwefligsaure Alaunerde.* — a. *Einfach.* — Man sättigt in der Kälte wässrige schweflige Säure mit Alaunerdehydrat und erhitzt das wasserhelle Filtrat auf 74°, wobei unter Entwicklung von schwefliger Säure das Salz niederfällt. GOUGGINSPERG (*Ann. Pharm.* 45, 132). — Weifses Pulver, von erdigem, schwefligen Geschmack. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Entwickelt schon bei 100° schweflige Säure; lässt nach kürzerem Glühen Schwefelsäure-haltende Alaunerde, FOURCROY u. VAUQUELIN, nach anhaltendem starken Glühen reine, GOUGGINSPERG. Oxydirt sich an der Luft zu schwefelsaurer Alaunerde, F. u. V.; theilt daher dem Wasser, mit welchem es angerührt wird, bald schwefelsaure Alaunerde mit. GOUGGINSPERG. — Es löst sich nicht in Wasser, aber in wässriger schwefliger Säure. FOURCROY u. VAUQUELIN.

	Berechnung.		GOUGGINSPERG.	FOURCR. u. VAUQ.
Al^2O^3	51,4	43,05	43,10	44
SO^2	32	26,79	27,04	32
4HO	36	30,16	29,86	24
Al^2O^3,SO^2+4Aq	119,4	100,00	100,00	100

b. *Dreifach?* — Die Lösung des Alaunerdehydrats in wässriger schwefliger Säure lässt, im Vacuum verdunstet, eine gummiartige Masse. Sie oxydirt sich an der Luft allmälig zu schwefelsaurer Alaunerde. Sie lässt schon bei 74° unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure alle Alaunerde in Gestalt von Salz a fallen, so dass das Filtrat, wiewohl es noch schweflige Säure hält, frei von Alaunerde ist. GOUGGINSPERG. vgl. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 371).

C. *Unterschwefelsaure Alaunerde.* — Man fällt dreifach-schwefelsaure Alaunerde durch unterschwefelsauren Baryt, filtrirt und lässt an der Luft verdunsten, wobei sich sehr kleine Krystalle bilden. Verdunstet man bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume bis zur Trockne, so erfolgt schon Zersetzung, und die weifse, nicht krystallische Salzmasse, welche zurückbleibt, hält viel Schwefelsäure. HEEREN.

D. *Schwefelsaure Alaunerde.* — a. *Zweifünftel?* — Der *Pissophan* ist $5Al^2O^3,2SO^3+30$ Wasser, doch ist ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten. ERDMANN (*Schw.* 62, 104).

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich als *Aluminit.* — Wird aus wässriger dreifach-schwefelsaurer Alaunerde durch Ammoniak gefällt, nach dem Waschen und Trocknen ein weifses Pulver darstellend. BERZELIUS. Der Aluminit ist eine weifse, undurchsichtige, erdige, weiche, zusammenhängende Masse von 1,705 spec. Gew., in Salzsäure löslich, in der Glühhitze alle Säure verlierend. STROMEYER (*Schw.* 19, 424).

	Aluminit.		STROMEYER.	BUCHOLZ.	SIMON.
Al^2O^3	51,4	29,81	29,87	31,0	32,50
SO^3	40	23,20	23,37	21,5	19,25
9HO	81	46,99	46,76	45,0	47,00
Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd				2,0	1,25
	172,4	100,00	100,00	99,5	100,00

c. *Vierdrittel?* — Aus verdünnter Schwefelsäure, vollständig mit Alaunerdehydrat gesättigt, setzte sich dieses Salz bei mehrjährigem Hinstellen an die Wandungen des Glases als eine Rinde, die sich unter dem Mikroskope aus sehr kleinen durchsichtigen Nadeln zusammengesetzt zeigte, bei schwächerm Erhitzen Wasser, beim Glühen Schwefelsäure entwickelnd, in 144 Th. kaltem, in 30,8 kochendem Wasser und leicht in Salz- oder Salpeter-Säure löslich. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 583).

	Berechnung.		RAMMELSBERG.
$3\,Al^2O^3$	154,2	26,39	26,67
$4\,SO^3$	160	27,39	27,47
30 HO	270	46,22	45,86
	584,2	100,00	100,00

Sättigt man durch Digestion mäfsig verdünnte Schwefelsäure mit Alaunerdehydrat und filtrirt, so erhält man nach PHILLIPS (*Ann. Phil.* 20, 280) eine Flüssigkeit, welche, mit Wasser versetzt, sich trübt und mehrere Monate hindurch ein basisches Salz absetzt. Dieses ist nach dem Trocknen theils undurchsichtig, theils durchscheinend, wie Horn, und enthält, aufser Wasser, auf 154,2 (3 At.) Alaunerde 162,9 (etwas über 4 At.) Schwefelsäure; fast dieselbe Zusammensetzung hat auch die Flüssigkeit, von welcher dieser Niederschlag getrennt worden ist, und die das Eigenthümliche hat, bei jedesmaligem Erhitzen trüb zu werden, eine Erscheinung, die GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 21, 223) von der Beimischung eines fremdartigen Salzes ableitet.

d. *Zweifach.* — Man erwärmt längere Zeit die concentrirte Lösung von dreifach-schwefelsaurer Alaunerde mit einfach-schwefelsaurer, filtrirt heifs, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne ab, und bewahrt die bleibende gummiähnliche Masse in gut verschlossenen Gefäfsen. Dieselbe wird an feuchter Luft durch Zersetzung undurchsichtig, und zerfällt mit Wasser in sich lösendes dreifach- und zurückbleibendes einfach-saures Salz. — Auch durch Digeriren des gelösten dreifach-sauren Salzes mit kohlensaurem Kalk erhält man eine Flüssigkeit, welche sich sowohl beim Kochen, als beim Verdünnen mit Wasser trübt, aber neben gebildetem 2fach-sauren Salz noch 3fach-saures hält. MAUS (*Pogg.* 11, 80). — Dasselbe Salz (mit 3 Proc. Eisenvitriol verunreinigt und Wasser haltend), findet sich am Ararat. GÖBEL (*Schw.* 60, 401).

	Berechnung.		MAUS *künstl.*	GÖBEL *natürl.*
Al^2O^3	51,4	39,12	39,4	39,81
$2\,SO^3$	80	60,88	60,6	60,19
$Al^2O^3,2SO^3$	131,4	100,00	100,0	100,00

Bei beiden Analysen blieb das Wasser der Verbindung unberücksichtigt.

e. *Dreifach.* — Das durch Erhitzen des krystallisirten Salzes erhaltene trockne Salz ist eine schwammige Masse von 2,74 spec. Gew. KARSTEN, welche in der Glühhitze, ohne zu schmelzen, die Säure verliert, und nach WÖHLER auch beim Glühen in einem Strom Wasserstoffgas reine Alaunerde lässt.

Achtzehnfach-gewässertes. — Findet sich natürlich, manches *Haarsalz* bildend. Wird, mit wenig Alaun verunreinigt, im Grofsen für technische Zwecke dargestellt. MOHR (*Ann. Pharm.* 34, 345). — Man löst Alaunerdehydrat in verdünnter Schwefelsäure, oder

kocht nach DESCOTILS Ammoniakalaun mit Salpetersalzsäure bis zur Zerstörung des Ammoniaks und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab. — Das natürliche Salz ist krystallisch körnig oder parallel fasrig; das künstliche erscheint in dünnen, perlglänzenden, weichen Nadeln und Blättern. Aus der Lösung in Salzsäure krystallisirt es in schönen Tafeln. KANE. Das Salz ist luftbeständig, von stark sauerherbem Geschmack, verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser unter starkem Aufblähen, und löst sich in 2 Th. kaltem Wasser, kaum in Weingeist. BERZELIUS.

	Berechnung.		BOUSSINGAULT. *Vom Pasto.*	RAMMELSBERG. *Von Bilin.*
Al^2O^3	51,4	15,42	14,98	15,86
3 SO^3	120	35,99	35,68	35,31
18 HO	162	48,59	49,34	48,83
	333,4	100,00	100,00	100,00

Ueber das natürliche Salz vgl. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 30, 109; 52, 348); H. ROSE (*Pogg.* 27, 317); MILL (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 382); RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 130 u. 399).

Alumium und Selen.

A. *Selen-Alumium.* — Alumium, mit Selen bis zum Glühen erhitzt, vereinigt sich damit unter Feuerentwicklung zu einem schwarzen Pulver, welches durch den Strich dunkelmetallglänzend wird, an der Luft nach Hydroselen riecht und dieses Gas in Wasser lebhaft entwickelt, wobei sich das Wasser durch ausgeschiedenes Selen bald röthet. WÖHLER.

B. *Hydroselenige Alaunerde.* — Wässriges hydroseleniges Kali erzeugt mit Alaunerdesalzen einen fleischrothen Niederschlag, der in der Rothglühhitze sein Selen verliert. BERZELIUS.

C. *Selenigsaure Alaunerde.* — a. *Dreifach.* — Durch Fällen der möglichst neutralen salzsauren Alaunerde oder des Alauns mittelst einfach-selenigsauren Kali's. — Weifses, im Feuer erst sein Wasser, dann alle Säure verlierendes, nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Sechsfach* — Durch Auflösen von a, oder von Alaunerdehydrat in wässriger seleniger Säure und Abdampfen. — Farblose, durchsichtige, gummiartige, herb schmeckende Masse, leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. *Dreifach-selensaure Alaunerde.* — Verhält sich wie das schwefelsaure Salz und gibt unter denselben Umständen entsprechende basischere Salze. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 341).

Alumium, in Ioddampf geglüht, verändert sich nicht. WÖHLER.

Alumium und Brom.

A. *Brom-Alumium.* — Leitet man Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Alaunerde und Kohle, so bildet sich Bromalumium; Wasser löst daraus Hydrobrom-Alaunerde auf. Löwig.

Gewässertes Brom-Alumium oder *Hydrobrom-Alaunerde.* — Die Lösung des Alaunerdehydrats in wässrigem Hydrobrom liefert zu Büscheln vereinigte Nadeln, von styptischem Geschmack, Lackmus schwach röthend, sehr zerfliefslich, beim Erhitzen in Hydrobromgas und Alaunerde zerfallend, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. Löwig, Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* 44, 394).

B. *Bromsaure Alaunerde.* — Die Lösung des Hydrats in der wässrigen Säure, in der Evaporationsglocke verdunstet, lässt eine zähe klare Masse, ohne Krystalle, an der Luft zu einer dünnen Flüssigkeit zerfliefsend. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 63).

Alumium und Chlor.

A. *Chlor-Alumium.* — Alumium in einem Strome Chlorgas bis zum Glühen erhitzt, verbrennt zu sich sublimirendem Chloralumium. Wöhler. — Man leitet über, mit Kohle gemengte, in einer Porcellanröhre glühende Alaunerde trocknes Chlorgas. Oerstedt. — Wöhler fällt aus der Alaunlösung in der Hitze durch kohlensaures Kali das Hydrat, mengt es nach gutem Auswaschen und Trocknen mit Kohlenpulver, Zucker und Oel zu einem dicken Teige, glüht diesen im bedeckten Tiegel, bringt die kohlige Masse noch heifs in die Porcellanröhre, welche am einen Ende mit der Chlorcalciumröhre, durch welche das Chlor zuströmt, am andern mit einem kleinen tubulirten Glasballon nebst Gasableitungsrohr verbunden ist, und welche zum Glühen gebracht wird, sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt ist. Das vom Kohlenoxydgas fortgeführte Chloralumium verdichtet sich theils als Pulver im Ballon, theils als feste Masse im Ende des Porcellanrohrs, welches dadurch leicht verstopft wird. — Wenn man das aus Alaun durch kohlensaures Kali gefällte Hydrat nicht sehr lange auswäscht, so bleibt ihm schwefelsaures Kali beigemengt, welches beim Glühen mit Kohle und Chlor zuerst Schwefelkalium, dann Chlorschwefel liefert, der sich dem Chloralumium beimengt. Daher fällt Liebig eisenfreie Alaunlösung durch etwas überschüssigen salzsauren Baryt, dampft das Filtrat bis zum Syrup ab, aus welchem beim Erkalten Chlorkalium und salzsaurer Baryt völlig herauskrystallisiren, und verwandelt die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Zucker oder Stärkmehl, $^1/_3$ des angewandten Alauns betragend, gemengt wurde, durch Glühen im bedeckten Tiegel in ein inniges Gemenge von reiner Alaunerde und Kohle. Er bringt dieses in eine 2 bis $2^1/_2$ Fufs lange, 6 Linien weite, strengflüssige Glasröhre, deren eines Ende mittelst eines Korkes in eine tubulirte Vorlage gepasst ist, mit einer offenen Barometerröhre im Tubus, um das Kohlenoxydgas entweichen zu lassen. Da das Chlorgas sehr trocken sein muss, so leitet es Liebig aus dem Chlorentwicklungsapparat durch, in einer Woulfeschen Flasche befindliches Vitriolöl, wodurch sich zugleich aus dem Blasenwerfen der Gang der Chlorentwicklung beurtheilen lässt. Ist die

Luft durch das Chlor ausgetrieben, so bringt er die Röhre zum Glühen und befestigt erst dann die Vorlage, wenn sich keine Feuchtigkeit mehr zeigt. In der Vorlage sammelt sich wenig Chloralumium als lockeres Krystallpulver; das meiste sammelt sich im kältern Ende des Rohrs in klaren dunkelgelben Tropfen, welche zu einer Krystallmasse erstarren. Diese wird nach Beendigung des Processes mit einem starken Eisendrathe aus der Röhre abgestofsen, nebst dem pulvrigen Chloralumium der Vorlage in eine kleine Retorte gebracht und durch Destillation gereinigt, wobei es sich im Retortenhalse festsetzt. Liebig.

Blassgrüngelb Wöhler, citrongelb und wachsglänzend Liebig, durchscheinend, von krystallischer, talkartiger Textur. Schmilzt, unter Steinöl erhitzt, ohne sich zu lösen, zu einer braunrothen Flüssigkeit. Wöhler. In gröfsern Massen schmelzbar, in kleinen beim Erhitzen sogleich verdampfend und bei 180 bis 185° siedend. Liebig. Raucht schwach an der Luft und riecht nach Salzsäure. Wöhler. — Wird durch Kalium noch weit unter dem Glühpuncte zersetzt unter lebhafter Feuerentwicklung und Herausschleudern eines Theils der Masse. Beim Erhitzen unter Steinöl wirkt das Kalium nicht ein. Wöhler. Bei der Destillation des Chloralumiums mit trockner Schwefelsäure geht schweflige Säure und Chlor über, während schwefelsaure Alaunerde bleibt. H. Rose. ($Al^2Cl^3 + 6SO^3 = Al^2O^3,3SO^3 + 3SO^2 + 3Cl$).

Berechnung.		
2 Al	27,4	20,51
3 Cl	106,2	79,49
Al^2Cl^3	133,6	100,00

Gewässertes Chloralumium oder *dreifach-salzsaure Alaunerde.* — Das Chloralumium zerfliefst an der Luft bald zu klaren Tropfen, und löst sich in Wasser schnell unter Wärmeentwicklung und Zischen zu einer klaren Flüssigkeit. Wöhler. — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Sättigung wässriger Salzsäure mit Alaunerdehydrat. — Die Lösung, in einem geheizten Zimmer in sehr trockner Luft freiwillig verdunstend, liefert regelmäfsig 6seitige Säulen mit den Endflächen eines Rhomboeders, dessen Winkel ungefähr 138° betragen (*Fig.* 146). Die Krystalle verwittern nicht unter der Evaporationsglocke neben Vitriolöl. Beim Erhitzen schmelzen sie nicht, sondern lassen unter Entwicklung von Wasser und Salzsäure 21,605 Proc. Alaunerde von der Form der Krystalle. An gewöhnlicher Luft zerfliefsen sie sehr rasch. v. Bonsdorff (*Pogg.* 27, 279). Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist.

Krystallisirt.			Oder:			Bonsdorff.
2 Al	27,4	11,34	Al^2O^3	51,4	21,27	21,605
3 Cl	106,2	43,96	3 HCl	109,2	45,20	
12 HO	108	44,70	9 HO	81	33,53	
	241,6	100,00		241,6	100,00	

B. *Gewässerte Chloralumium-Alaunerde* oder *basisch salzsaure Alaunerde.* — Fällt man wässrige salzsaure

Alaunerde durch eine unzureichende Menge von Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag, der, auf dem Filter ausgewaschen, allmälig durchscheinend wird, sich ein wenig im Wasser löst und die Poren des Filters verstopft. Ammoniak zersetzt das Salz unter Abscheidung von Alaunerdehydrat. BERZELIUS.

Alaunerdehydrat löst sich nicht in Wasser, durch welches Chlorgas geleitet wird. GROUVELLE. Nach CHENEVIX löst es sich.

C. *Chlorsaure Alaunerde.* — Man fällt die Lösung des Fluor-Silicium-Alumiums mit der kochend gesättigten des chlorsauren Kali's nach richtigem Verhältnisse, filtrirt und dampft ab. — Verpufft kaum auf glühenden Kohlen, mit violetter Flamme; zerfliefslich. BERZELIUS.

D. *Ueberchlorsaure Alaunerde.* — Die mit Alaunerdehydrat gesättigte Säure gibt beim Abdampfen ein nicht krystallisirendes, Lackmus röthendes, zerfliefsliches und auch in Weingeist lösliches Salz. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 304).

E. *Phosphorwasserstoff-Chloralumium.* — Chloralumium absorbirt das Phosphorwasserstoffgas in der Kälte sehr langsam; nach 5 Stunden hält die Verbindung blofs 3,67 Proc. Phosphorwasserstoff; wird sie aber dann in einem starken Strom von Phosphorwasserstoffgas bis zur allmäligen Sublimation erhitzt, so wird dasselbe ohne alle Zersetzung reichlicher aufgenommen, und die Verbindung sublimirt sich vollständig in Krystallen. — Dieselbe löst sich in Wasser unter Entwicklung von schwerentzündlichem Phosphorwasserstoffgas zu salzsaurer Alaunerde auf; bei gröfsern Mengen entwickelt sich auch etwas leichtentzündliches; wässriges Ammoniak macht blofs letzteres frei. H. ROSE (*Pogg.* 24, 295).

	Krystallisirt.		H. ROSE.
$3\,Al^2Cl^3$	400,8	92,09	91,29
PH^3	34,4	7,91	8,71
$PH^3, 3\,Al^2Cl^3$	435,2	100,00	100,00

F. *Hydrothion-Chloralumium* — In der Kälte wirkt das Chloralumium nicht auf das Hydrothiongas ein. — Man sublimirt in einer kleinen Retorte Chloralumium, während durch ihren Tubus ein starker Strom von trocknem Hydrothiongas zugeleitet wird, und verjagt aus dem Apparat das übrige Hydrothiongas durch trocknes Wasserstoffgas. — Die Verbindung sublimirt sich in dem Hals der Retorte theils in wasserhellen perlglänzenden Krystallen, theils als eine nach dem Schmelzen erstarrte weifse, dichte und spröde Masse. — In einer Glasröhre sublimirt, entwickelt sie einen Theil des Hydrothions, ihr 30 bis 40faches Volum betragend. In Wasser verwandelt sie sich unter starker Erhitzung und Entwicklung von Hydrothiongas in eine durch Schwefel

getrübte Lösung von salzsaurer Alaunerde. An der Luft zerfliefst sie schnell unter beständigem Aushauchen von Hydrothion. Mit wässrigem Ammoniak liefert sie, unter Fällung von Alaunerdehydrat, salzsaures und Hydrothion-Ammoniak. WÖHLER.

Alumium und Fluor.

A. *Gewässertes Fluor-Alumium* oder *dreifach-flusssaure Alaunerde.* — Die Auflösung des Alaunerdehydrats in wässriger Flusssäure liefert beim Abdampfen zuerst einen Syrup, dann eine sich leicht vom Gefäfse ablösende, geborstene, durchsichtige, gummiähnliche Masse, welche durch Glühen unter Verlust von Flusssäure in B verwandelt wird, geschmacklos scheint, und sich langsam in kaltem Wasser, schneller in heifsem auflöst. Die Lösung greift die Glasgefäfse an. Das Salz bildet mit flusssaurem Zink-, Nickel- und Kupfer-Oxyd Doppelsalze. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 23).

B. *Fluoralumium-Alaunerde.* — Bleibt wasserfrei beim Glühen von A zurück, sich durch stärkeres Glühen nicht weiter zersetzend. Wird in gewässertem Zustande oder als *basisch flusssaure Alaunerde* erhalten durch Digestion der wässrigen Lösung von A mit Alaunerdehydrat, in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. BERZELIUS.

C. *Gewässertes Fluor-Boronalumium* oder *flusssaure Boraxsäure-Alaunerde.* — Krystallisirt aus der Auflösung in überschüssiger Säure beim langsamen Verdampfen. Nur dann in Wasser löslich, wenn dieses freie Säure enthält. BERZELIUS.

Durch Vermischen des flusssauren Boraxsäure-Natrons mit salzsaurer Alaunerde fällt eine basische Verbindung nieder, während die Flüssigkeit freie Säure enthält, wodurch ein Theil des Niederschlags gelöst erhalten wird. Der Niederschlag schmilzt beim Glühen, entwickelt Wasser und Flussboraxsäure und lässt geschmolzene boraxsaure Alaunerde. BERZELIUS.

Alumium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Alaunerde.* — a. *Basische.* — Schlägt sich als eine kleisterartige Materie nieder beim Zersetzen von b durch, selbst im Ueberschuss zugefügtes, Ammoniak. BERZELIUS.

b. *Dreifach.* — Durch Sättigen der Säure mit Alaunerdehydrat. Krystallisirt schwierig in zarten, weichen Blättchen; bleibt beim Abdampfen der Lösung gewöhnlich als eine zähe, gummiartige Masse. Schmeckt sauer und herb, röthet Lackmus. Enthält nach BUCHOLZ 22 Erde auf 78 Säure, welche im Feuer leicht ausgetrieben wird. Leicht in

Wasser und Weingeist auflöslich, an der Luft zerfließend. — Aus der Lösung der Alaunerde in überschüssiger Salpetersäure fällt in der Kälte langsam, in der Wärme schnell die meiste Alaunerde in Flocken nieder, nach dem Waschen zu einem körnigen Pulver austrocknend, nur theilweise und in geringer Menge in kochender Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure löslich. Hollunder (*Kastn. Arch.* 12, 424).

B. *Alaunerde-Ammoniak.* — Das Alaunerdehydrat löst sich in sehr geringer Menge in wässrigem Ammoniak auf.

C. *Kohlensaures Alaunerde-Ammoniak.* — a. Fällt man schwefelsaure Alaunerde mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, und digerirt den Niederschlag einige Zeit damit, so ist er frei von Schwefelsäure, hält aber etwas kohlensaures Ammoniak gebunden, welches selbst bei 100° nicht völlig entweicht. Forchhammer (*Pogg.* 35, 336).

b. Uebersättigt man Alaunauflösung mit concentrirtem kohlensauren Ammoniak, so löst sich in demselben ein wenig Alaunerde auf, die sich beim Erhitzen der Flüssigkeit, nicht beim Verdünnen mit Wasser abscheidet. Gm.

D. *Schwefelsaures Alaunerde-Ammoniak.* — *Ammoniakalaun.* — Findet sich selten natürlich. Stromeyer (*Schw.* 69, 260); Blanchet u. Lecanu (*J. Pharm.* 13, 419). — *Darstellung.* Man bereitet schwefelsaure Alaunerde: 1. indem man Alaunschiefer, Schwefelkies-haltende Braunkohle oder andere Alaunerdehaltige Gebirgsarten, welche Schwefeleisen eingesprengt enthalten, entweder verwittern lässt, oder röstet, oder langsam verbrennt, die gebildete schwefelsaure Alaunerde, nebst schwefelsaurem Eisen-Oxydul und -Oxyd, mit Wasser auszieht, und, wenn es nöthig ist, den größern Theil des schwefelsauren Eisenoxyduls durch Abdampfen und Krystallisiren und das durch den Luftzutritt gefällte halbschwefelsaure Eisenoxyd durch Subsidiren und Decanthiren beseitigt; — oder 2. indem man Thon mit Schwefelsäure zusammenbringt. — Beim Vermischen der bis zu einem gewissen Puncte abgedampften Flüssigkeit mit gefaultem Harn (welcher Ammoniaksalze enthält) scheidet sich der, durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren zu reinigende Ammoniakalaun, und zwar bei der Fällung in der Kälte in Gestalt des *Alaunmehls* ab. — Der höchstens 0,001, oft nur 0,0005 betragende Eisengehalt lässt sich durch ein- oder mehr-maliges Auflösen in wenig heißem Wasser, Filtriren, Krystallisiren und Abwaschen der Krystalle entfernen. Den Eisengehalt des Alauns erkennt man durch Uebersättigung seiner wässrigen Lösung mit Kali. Die Alaunerde löst sich auf, das Eisenoxyd bleibt zurück.

Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in wasserhellen, dem regulären Systeme angehörenden, Krystallen, vorzüglich in Oktaedern (*Fig.* 1, 2, 4, 5, 6, 9 u. 11). Von 1,626 Kopp spec. Gew., von muschligem Bruche und säuerlich süßlich herbem Geschmacke, Lackmus röthend.

	Krystallisirt.		Riffault.	Forchhammer.
NH^3	17	3,75		
Al^2O^3	51,4	11,34	11,906	11,24
$4SO^3$	160	35,29	36,042	35,90
$25HO$	225	49,62		
	453,4	100,00		

$(NH^4O, SO^3) + (Al^2O^3, 3SO^3) + 24Aq$; oder, nach Kane: $(HO, SO^3HAd + 6Aq) + Al^2O^3, 3SO^3 + 18Aq$).

Bläht sich in der Hitze unter Verlust von Krystallwasser zu einer porosen schwammigen Masse auf, *gebrannter Alaun, Alumen ustum;* lässt in starker Glühhitze reine Alaunerde. Löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser.

Basischer Ammoniakalaun. — a. Versetzt man die kalte Lösung des Ammoniakalauns blofs mit so viel Ammoniak, bis der sich bildende Niederschlag beim Schütteln sich nicht wieder lösen will, so hält jetzt die Lösung eine Verbindung des schwefelsauren Ammoniaks mit *2fach*-schwefelsaurer Alaunerde, nur schwierig als eine Salzrinde *krystallisirt* zu erhalten; die Flüssigkeit setzt allmälig einfach-schwefelsaure Alaunerde ab, sogleich beim Wasserzusatze. Maus (*Pogg.* 11, 81).

b. Fügt man zu der kochenden Lösung des Ammoniakalauns nach und nach Ammoniak in unzureichender Menge, so fällt eine Verbindung nieder, welche einfach-schwefelsaure Alaunerde hält. Riffault (*Ann. Chim. Phys.* 16, 359).

	Berechnung.		Riffault.
NH^3	17	4,12	
$3Al^2O^3$	154,2	37,41	37,572
$4SO^3$	160	38,82	38,724
$9HO$	81	19,65	
	412,2	100,00	

$NH^4O, SO^3 + 3(Al^2O^3, SO^3) + 8Aq$. — Wahrscheinlicher, aber nicht so genau Riffault's Analyse entsprechend ist die Formel: $NH^4O, SO^3 + 3(Al^2O^3, SO^3) + 9Aq$.

E. *Chloralumium-Ammoniak.* — a. Trocknes Ammoniakgas wird vom Chloralumium anfangs langsam verschluckt, dann plötzlich so reichlich, dass die Verbindung durch die entwickelte Wärme geschmolzen wird. — b. Wird a [in Ammoniakgas?] destillirt, so geht die Verbindung b über. — c. Die Verbindung a, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Raume destillirt, verliert noch mehr Ammoniak und liefert die Verbindung c. — a und b lösen sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von Alaunerde, c löst sich vollständig. H. Rose (*Pogg.* 24, 298). vgl. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 44, 320).

	Berechnung.		Persoz.	Rose.	Rose, b.			Rose, c	
$3NH^3$	51	27,63	27,8	24,7	18,22	NH^3	17	11,29	13
Al^2Cl^3	133,6	72,37	72,2	75,3	81,78	Al^2Cl^3	133,6	88,71	87
a	184,6	100,00	100,0	100,0	100,00	c	150,6	100,00	100

F. *Fluoralumium-flusssaures Ammoniak.* — Alaunerdehydrat, mit flusssaurem Ammoniak digerirt, verwandelt sich unter Entwicklung von einem Theil des Ammoniaks in eine durchscheinende Gallerte, welche zu einem weifsen Pulver eintrocknet, und beim Erhitzen zuerst Ammoniak,

dann zweifach-flusssaures Ammoniak entwickelt und Fluoraluminium-Alaunerde lässt. Das Salz ist in reinem Wasser ein wenig löslich, nicht in solchem, welches Ammoniak oder flusssaures Ammoniak enthält, und wird durch diese aus der wässrigen Lösung gefällt. Berzelius (*Pogg.* 1, 45).

Alumium und Kalium.

A. *Alaunerde-Kali.* — a. *Trocknes.* — Alaunerde, mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali geglüht, verbindet sich mit dem Kali zu einer grauen, lockeren, undurchsichtigen, in Säuren löslichen Masse.

b. *Gewässertes.* — Sättigt man kochende Kalilauge mit Alaunerdehydrat, dampft ab und zieht die kleine Menge unverbundenen Kali's mit Weingeist aus, so bleibt eine Verbindung von 47,87 Proc. (1 At.) Kali mit 51,13 Proc. (1 At.) Alaunerde. Unverdorben (*Pogg.* 7, 323). — Fremy (*Compt. rend.* 15, 1106) erhielt diese Verbindung krystallisirt, mit 2 At. Wasser = $KO, Al^2O^3 + 2Aq$.

c. *Wässriges.* — Durch Auflösen von a oder b in Wasser, oder durch Sättigen der erhitzten Kalilauge mit Alaunerdehydrat. — Farblose Flüssigkeit, welche durch Sauren und durch Ammoniaksalze unter Fällung des reinen Alaunerdehydrats, und durch Barytwasser, Strontianwasser, Kalkmilch und Kalkwasser unter Fällung von Alaunerde-Baryt, -Strontian oder -Kalk zersetzt wird. Guyton-Morveau (*Ann. Chim.* 31, 246). Bucholz (*Taschenb.* 1812, 156). Döbereiner (*Schw.* 10, 113). Die Zersetzung durch Kalk ist unvollständig. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 41, 228). — Sättigt man Kalilauge mit, durch kohlensaures Ammoniak gefälltem Alaunerdehydrat, so setzt die Lösung selbst in gut verschlossenen Flaschen nach einigen Tagen reines Alaunerdehydrat γ, 2 (II, 293) ab; vielleicht mittelst der, vom anhangenden kohlensauren Ammoniak herrührenden Kohlensäure; noch mehr setzt sie ab beim Zutritt der Luft, vermöge der Kohlensäure derselben. v. Bonsdorff (*Pogg.* 27, 275).

B. *Kohlensaures Alaunerde-Kali.* — a. Der aus einem Alaunerdesalze durch überschüssiges kohlensaures Kali erhaltene Niederschlag enthält, noch so gut ausgewaschen, innig gebundenes kohlensaures Kali; in der Gluhhitze entwickelt er keine Kohlensäure, in stärkeren Säuren löst er sich unter Aufbrausen auf. Berzelius.

b. Fügt man eine gesättigte Auflösung des einfach-kohlensauren Kali's in grofsem Ueberschuss zu einer Alaunauflösung, so bleibt etwas Alaunerde gelöst. Gm. Besonders löst kochendes concentrirtes kohlensaures Kali Alaunerde auf; daher die ersten Tropfen von salzsaurer Alaunerde, zu der kochenden Lösung gefügt, keinen Niederschlag geben; setzt man so viel hinzu, dass der Niederschlag bleibend zu

werden beginnt, und filtrirt, so setzt die Flüssigkeit beim Erkalten voluminose Flocken von Alaunerdehydrat ab; aber ein Theil bleibt auch nach dem Erkalten gelöst, durch Zusatz von Salzsäure, dann von kohlensaurem Ammoniak fällbar. MAGNUS (*Pogg.* 21, 58).

C. *Schwefelsaures Alaunerde-Kali.* — *Kalialaun.* — Findet sich natürlich in einigen Steinen und als Auswitterung. — *Darstellung.* 1. Durch Ausziehen der alaunhaltigen Erde vulkanischer Gegenden, oder des zuvor geglühten Alaunsteins mit Wasser und Abdampfen. — 2. Man bereitet schwefelsaure Alaunerde, wie beim Ammoniakalaun (II, 305), und fügt derselben kalihaltende Stoffe zu, wie Aschenlauge, Pottasche, schwefelsaures Kali und Chlorkalium, und daher auch Glasgalle, Seifensiederfluss u. s. w., wo der, durch nochmalige Krystallisation zu reinigende, Kalialaun niederfällt. — Krystallform, Bruch, Geschmack und aufseres Ansehen ganz wie beim Ammoniakalaun; spec. Gew. 1,724 KOPP.

	Krystallisirt.		THOMSON.	THÉNARD u. ROARD.	VAUQUELIN.	GRAHAM
KO	47,2	9,95	9,86	10,02	10,40	
Al^2O^3	51,4	10,83	11,09	12,53	10,50	54,11
4 SO^3	160	33,71	32,85	26,04	30,52	
24 HO	216	45,51	46,20	51,41	48,58	45,89
Kalialaun	474,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nach KANE: $(KO,SO^3 + 6Aq) + (Al^2O^3, 3SO^3 + 18Aq)$; nach GRAHAM: $KO,SO^3 + (Al^2O^3, 3SO^3 + 6Aq + 18Aq)$.

Der krystallisirte Alaun verliert bei 61° 18 At. Wasser. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 26, 30). Er schmilzt bei 92° völlig in seinem Krystallwasser, und bleibt dann nach MARX (*J. pr. Chem.* 22, 143) nach dem Erkalten noch längere Zeit flüssig, bevor er zu einer Krystallmasse erstarrt. Allmälig nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, verliert er unter starkem Aufblähen sein Wasser und geht in wasserfreien Alaun, den *gebrannten Alaun, Alumen ustum* über, welcher eine leicht zerreibliche, lockere, porose Masse darstellt. Derselbe verliert in der Weifsglühhitze diejenige Schwefelsäure, welche der Alaunerde gehörte, theils unzersetzt, als wasserfreie Säure, theils in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas, während schwefelsaures Kali nebst Alaunerde bleibt; wird das Erhitzen der Krystalle in einer Retorte vorgenommen, so sammelt sich in der Vorlage wässrige schweflige Säure, *Alaungeist.* Durch Glühen mit Kohle wird der Kalialaun zu Pyrophor.

Der krystallisirte Alaun, mit Chlorkalium oder Chlornatrium erhitzt, entwickelt Salzsäure. Seine concentrirte Lösung, mit Chlorkalium gekocht, setzt unter Entwicklung von Salzsäure einen schwer löslichen, basischen Alaun ab; mit Chlornatrium schwieriger, mit Salmiak fast gar nicht. Eine Lösung von Alaun, Kochsalz und Salpeter löst Gold

auf. Richter (*Stöchiometrie* 2, 269 u. 276). — Der gebrannte Alaun, im Sommer der Luft dargeboten, nimmt in 47 Tagen 18 At. Wasser auf, fährt aber noch fort Wasser zu absorbiren. v. Blücher.

Der krystallisirte Alaun, bei 100° geschmolzen und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, wird unter Wasserverlust, der am Ende 18,95 Proc. beträgt, immer dickflüssiger, und verwandelt sich endlich in eine durchsichtige glasartige Masse, welche blofs noch 14 At. Wasser hält. — Diese Masse, 12 Stunden lang, bis sich kein Gewichtsverlust mehr zeigt, bei 120° erhalten, verwandelt sich unter Aufblähen und unter einem Totalverlust von 36,094 Wasser (von 100 krystallisirtem Alaun) in eine porose Masse, welche hiernach 5 At. Wasser hält, und sich bis zu 160° nicht weiter verändert. — Bei 180° beträgt der Totalverlust an Wasser 43,505 Proc., also hält der Rückstand nur noch 1 At. oder 3,452 Proc. Wasser; und bei 280° beträgt er 44,439, so dass der Rückstand blofs noch $\frac{1}{2}$ At. oder 1,836 Proc. Wasser hält. Hertwig (*Pogg.* 55, 99).

Grofse Alaunkrystalle, unter kaltem Vitriolöl 14 Tage lang hingestellt, vertheilen sich zu einer weifsen kleisterartigen Masse; diese, der Luft dargeboten, bildet unter Aufnahme von Wasser Oktaeder. Mit wenig Wasser gesteht sie unter Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten regelmäfsige Oktaeder liefert, welche blofs 31,741 (14 At.) Wasser halten, also mit der durch Erhitzen des Alauns auf 100° erhaltenen Masse in dem Wassergehalt übereinkommen. Hertwig. Die so erhaltenen Krystalle sind gewöhnlicher Alaun, 46,3 Proc. (24 At.) Wasser haltend. W. Heintz (*Pogg.* 55, 331). — Gepulverter Alaun bildet beim Zusammenreiben mit Vitriolöl unter Wärmeentwicklung einen Brei, der beim Erkalten erstarrt. Bei 70 bis 80° geschmolzen, dann abgekühlt, erstarrt die Masse plötzlich bei 40°, wobei das Thermometer auf 60° steigt. Erhitzt man bis zu 130°, so entwickelt die geschmolzene Masse unter Kochen Wasserdämpfe; bei 140° wird sie dick und setzt ein Krystallpulver ab, dessen Menge bei Zusatz von Vitriolöl zunimmt. Dieses, auf dem Filter gewaschen und getrocknet, hält 9,4 Proc. (3 At.) Wasser, schon bei 100° entweichend. Es löst sich höchst langsam in kaltem und erst in 20 Minuten in kochendem Wasser. Hertwig. [Es ist nicht untersucht, ob in diesem Salze dasselbe Verhältniss von Kali, Alaunerde und Schwefelsäure gegeben ist, wie im Alaun.]

1 Theil krystallisirter Kalialaun löst sich bei 12,5° in 13,3, bei 21° in 8,2, bei 25° in 4,5, bei 37,5° in 2,2, bei 50° in 2, bei 62,5° in 0,4, bei 75° in 0,1 und bei 87,5° in 0,06 Wasser. Brandes. Spec. Gewicht der bei 8° gesättigten Lösung = 1,045. Anthon. Tabelle über den Procentgehalt der Lösung: Richter (*Stöchiometrie* 3, 183). Die Auflösung des gebrannten erfolgt sehr langsam. Der Alaun, gleich nach seinem Brennen und Erkalten in Wasser geworfen, bleibt in mehreren Monaten fast ungelöst, war er aber zuvor 14 Tage lang der Luft dargeboten, so zeigt er Geschmack, und löst sich leicht. Geiger (*Mag. Pharm.* 8, 199). — In wässriger dreifach-schwefelsaurer Alaunerde löst sich der Alaun fast gar nicht.

Cubischer Alaun. — 12 Th. Alaun mit 1 Th. gelöschtem Kalk in kochemdem Wasser gelöst, liefert beim Erkalten Würfel. Sieffert (*Taschenb.* 1780, 6). Auch geringer Zusatz von Kali zur Alaunlösung veranlasst die Bildung von cubischem Alaun. Nach Berzelius kann man ziemlich

viel Kali zur Alaunlösung setzen, ehe ein bleibender Niederschlag erfolgt.

Basischer Kalialaun. — a. *Zweifach-schwefelsaure Alaunerde* haltend. — Wie beim basischen Ammoniakalaun, a (II, 306). MAUS.

b. *Einfach-schwefelsaure Alaunerde* haltend. — Findet sich als *Alaunstein.* CORDIER (*Schw.* 33, 282). — 1. Alaunerdehydrat, mit Alaunauflösung gekocht, entzieht dem Wasser den Alaun, ein unlösliches Pulver erzeugend. — 2. Man fällt kochende Alaunlösung durch eine unzureichende Menge von Kali. RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* 16, 355; Ausz. *Schw.* 32, 450). — Der Alaunstein erscheint in spitzen Rhomboedern (*Fig.* 151 u. 153). $r^3 : r^5 = 87° 8'$; $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 92° 52'$; spaltbar nach p. Von 2,694 spec. Gew. Durchscheinend, nicht vor dem Löthrohr schmelzbar. Löst sich nicht in Wasser; theilt aber demselben nach gelindem Glühen Alaun mit, während die überschüssige Alaunerde ungelöst bleibt. — Die künstliche Verbindung ist ein weifses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches, in Säuren gelöst, wieder Alaun liefert.

	Berechnung.		RIFFAULT. Künstl. 2).	CORDIER. Kryst. Alaunstein.	DESCOTILS. Alaunstein.
KO	47,2	10,62	10,82	10,02	13,8
$3Al^2O^3$	156,2	35,15	35,17	39,65	40,0
$4SO^4$	160	36,00	36,19	35,50	35,6
9HO	81	18,23	17,82	14,83	10,6
	444,4	100,00	100,00	100,00	100,0

$KO, SO^3 + 3Al^2O^3, 3SO^3 + 9Aq$; die Analyse von CORDIER entspricht mehr der Formel: $KO, SO^3 + 4Al^2O^3, 3SO^3 + 8Aq$, und die von COLLET-DESCOTILS der Formel: $KO, SO^3 + 3Al^2O^3, 2SO^3 + 4Aq$.

Gemisch von Kali- und Ammoniak-Alaun. — Wird erhalten beim Vermischen der Flüssigkeiten, welche schwefelsaure Alaunerde enthalten, mit Ammoniak- und Kali-haltenden Körpern zugleich. — Kommt im Aeufseren ganz mit dem Kali- und Ammoniak-Alaun überein; verhält sich chemisch, wie ein Gemische oder blofses Gemenge der beiden.

D. *Chlor-Alumium-Kalium.* — 1. Bei der Zersetzung des Chloralumiums durch Kalium entsteht neben Alumium ein geschmolzenes Gemisch der beiden Chlormetalle. WÖHLER. — 2. Bei der Darstellung des Chloralumiums aus Chlor und mit Kohle gemengter Alaunerde geht, wenn die Alaunerde Kali enthalt, zuerst reines Chloralumium über; später setzen sich in der Röhre, dem Kohlengemenge zunächst, farblose Tropfen ab, die zu einer weifsen durchscheinenden Masse von krystallischem Gefüge erstarren. Dieselbe zerfliefst langsam an der Luft zu einer farblosen Flüssigkeit, löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung in Wasser und liefert beim Abdampfen der Lösung und Glühen 64,48 Proc. eines Gemenges von 26,67 Proc. Alaunerde und 37,81 Proc. Chlorkalium. DEGEN (*Ann. Pharm.* 18, 332).

	Berechnung.	
KCl	74,6	35,83
Al^2Cl^3	133,6	64,17
KCl, Al^2Cl^3	208,2	100,00

E. *Fluor-Alumium-Kalium.* — a. $3KF, Al^2F^3$. — Man tröpfelt in wässriges flusssaures Kali nur soviel wässrige

flusssaure Alaunerde, dass ersteres Salz überschüssig bleibt. Mit Alaunlösung entsteht blofs bei überschüssigem flusssauren Kali ein bleibender Niederschlag. BERZELIUS.

b. $2KF, Al^2F^3$. — 1. Man fällt umgekehrt wässrige flusssaure Alaunerde durch eine unzureichende Menge von flusssaurem Kali. — 2. Man digerirt Alaunerdehydrat mit wässrigem zweifach-flusssauren Kali. Die ersten Mengen des Hydrats lösen sich auf, bei mehr Hydrat wird die Verbindung b gefällt, während einfach-flusssaures Kali gelöst bleibt. ($3(KO, 2HF) + Al^2O^3 = 2KF, Al^2F^3 + KO, HF + 5HO$). Kocht man jedoch den gallertartigen Niederschlag mit der darüberstehenden Flüssigkeit, so nimmt er noch 1 At. Fluorkalium auf, und wird zu a ($2KF, Al^2F^3 + KO, HF = 3KF, Al^2F^3 + HO$). — Der gallertartige Niederschlag gleicht dem von a, und wird ebenfalls durch Glühen zersetzt. — Kocht man wässriges zweifach-flusssaures Kali mit einem Ueberschuss von Alaunerdehydrat, so entsteht zuerst die Verbindung b, dann die Verbindung a, hierauf beim Einkochen der Flüssigkeit unter Freiwerden von Kali ein *basisches Doppelsalz*.

Sowohl der Niederschlag a, als b ist gallertartig, trocknet zu einem weifsen Pulver ein, in der Glühhitze zersetzbar (wegen anhängenden Zerknisterungswassers), und entwickelt, mit einem Gemisch von Vitriolöl und gleichviel Wasser gekocht, die Flusssäure, worauf sich durch Ammoniak Alaunerde, frei von Flusssäure und Kali, fällen lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 43; 4, 130. *Lehrb.* 4, 324). — Sehr schwierig in wässrigen Säuren und noch schwieriger in Wasser löslich. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

	a			b		BERZELIUS.
3 K	117,6	45,72	2 K	78,4	39,34	40,46
2 Al	27,4	10,65	2 Al	27,4	13,75	14,32
6 F	112,2	43,63	5 F	93,5	46,91	
	257,2	100,00		199,3	100,00	

Alumium und Natrium.

A. *Alaunerde-Natron.* — a. *Trocknes.* — 51,4 Th. (1 At.) Alaunerde, mit überschüssigem kohlensauren Natron geschmolzen, treiben daraus mit Lebhaftigkeit 22,6 Th. (wenig über 1 At.) Kohlensäure aus. — Das geschmolzene Alaunerdenatron ist ein weifser Schmelz, von muschligem Bruche, und leicht schmelzbar. Es löst sich leicht und vollständig in kaltem Wasser, und bedeckt sich an der Luft mit ausgewittertem kohlensauren Natron. Graf SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 43, 117). — Vor dem Löthrohr nimmt die Alaunerde vom kohlensauren Natron einen Theil unter Aufschwellen auf, ohne zu schmelzen, während sich der Ueberschuss des kohlensauren Natrons in die Kohle zieht. BERZELIUS.

	Berechnung.		SCHAFFGOTSCH.
NaO	31,2	37,77	38,35
Al^2O^3	51,4	62,23	61,65
NaO, Al^2O^3	82,6	100,00	100,00

b. *Wässriges.* — Durch Auflösen von a in Wasser, oder von Alaunerdehydrat in wässrigem Natron. Wird durch Säuren, auch durch die Kohlensäure der Luft und durch Ammoniaksalze gefällt.

B. 1 Th. *Alaunerde* mit 2 Th. *Borax* gibt durch Glühen ein hellgraues, vollkommen durchsichtiges Glas. MORVEAU. — Vor dem Löthrohr löst sich die Alaunerde im Borax langsam zu einem, auch nach dem Erkalten klaren Glase auf; überschüssige Alaunerde gibt ein, auch in der Hitze trübes Glas, beim Erkalten auf der Oberfläche krystallisch werdend. BERZELIUS.

C. Alaunerde liefert mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr bei jedem Verhältnisse ein, auch in der Kälte klares Glas; überschüssige Alaunerde bleibt ungelöst und wird durchscheinend. BERZELIUS.

D. *Schwefelsaures Alaunerde-Natron.* — *Natronalaun.* — Findet sich natürlich, SHEPARD (*Sillim. amer. J.* 16, 203), TH. THOMSON; krystallisirt aus der Mutterlauge des Alauns, wenn diese mit Seifensiedermutterlauge (welche Kochsalz hält) bereitet wird. WELLNER. — Man lässt das wässrige Gemisch von schwefelsaurem Natron und dreifach-schwefelsaurer Alaunerde freiwillig verdunsten. ZELLNER. — Oktaeder, ganz vom Ansehen des Kalialauns, ZELLNER (*Schw.* 18, 344), deren Flächen zum Theil 6seitige, treppenförmige Vertiefungen haben, WELLNER (*Gilb.* 70, 185), von 1,6 spec. Gewicht, und leicht zerreiblich, URE (*Schw* 36, 183).

Krystallisirt.			WELLNER.	URE.	ZELLNER.	GRAHAM.
NaO	31,2	6,80	6,29	6,48	6,67	52,53
Al^2O^3	51,4	11,21	10,19	10,75	11,00	
$4SO^3$	160	34,89	35,10	34,00	34,32	
24 HO	216	47,10	48,22	49,00	48,01	47,47
	458,6	100,00	99,80	100,23	100,00	100,00

Die Krystalle verwittern blofs an trockner Luft, GRAHAM; sie werden bei 40 bis 50° trübe und verlieren ihr Wasser, ohne zu zerfallen, ZELLNER; sie verlieren in der Rothglühhitze alles Wasser; der Rückstand ist noch völlig in Wasser löslich. URE. Sie lösen sich in 2,14 Th. Wasser von 13°, in 1 kochendem; letztere Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer schmierigen, nicht deutlich krystallischen Masse, ZELLNER; 110 Natronalaun lösen sich in 100 Wasser von 15,5° zu einer Lösung von 1,296 spec. Gewicht, URE. Unauflöslich in absolutem Weingeist. ZELLNER.

E. *Chlor-Alumium-Natrium.* — Kochsalz, über Chloralumium erhitzt, nimmt hiervon viel auf, zu einer gelben Verbindung, welche bei starkem Glühen das Chloralumium nicht verliert, sich in Wasser unter Erhitzung löst, und dann beim Abdampfen Kochsalz für sich anschiefsen lässt. WÖHLER.

F. *Fluor-Alumium-Natrium.* — Findet sich natürlich als *Kryolith.* — Man fügt zu wässrigem zweifach-flusssauren

Natron so lange Alaunerdehydrat in kleinen Antheilen, bis die saure Reaction der Flüssigkeit, die jetzt fast reines Wasser ist, verschwindet. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Zusammenbringen des Alaunerdehydrats mit einfach-flusssaurem Natron, nur dass hier die Hälfte des Natrons in Freiheit gesetzt wird und im Wasser gelöst bleibt. — Der Kryolith gehört dem 4gliedrigen Systeme an, hat ein spec. Gewicht von 2,96, ist weicher als Flussspath, farblos und durchsichtig, und schmilzt noch unter der Glühhitze, beim Erkalten ein trübes Glas liefernd. Die künstlich erhaltene Verbindung ist im feuchten Zustande gallertartig, im trocknen ein weifses Pulver. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 41). — Verliert bei längerem Schmelzen an der Luft unter Verlust von Flusssäure seine Schmelzbarkeit. SMITHSON. Entwickelt beim Erhitzen mit Vitriolöl Flusssäure. Sehr wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

	Kryolith.		BERZELIUS.
3 Na	69,6	33,27	32,93
2 Al	27,4	13,10	13,00
6 F	112,2	53,63	54,07
$3NaF, Al^2F^3$	209,2	100,00	100,00

Alumium und Lithium.

A. *Phosphorsaures Alaunerde-Lithon.* — Man fällt eine gesättigte Lösung der phosphorsauren Alaunerde in Kalilauge durch ein Lithonsalz. BERZELIUS. — Findet sich, mit Fluor-Alumium-Lithium verbunden, im *Amblygonit.* BERZELIUS.

B. *Schwefelsaures Alaunerde-Lithon.* — *Lithonalaun.* — Ein wässriges Gemisch von schwefelsaurem Lithon und dreifach-schwefelsaurer Alaunerde liefert, unter + 11° an der Luft verdunstend, Oktaeder und Rhomben-Dodekaeder, in 24 Th. kaltem Wasser, in 0,87 heifsem löslich. KRALOVANSZKY (*Schw.* 54, 349).

	Krystallisirt.		KRALOVANSZKY.
LO, SO^3	54,4	12,31	13,56
$Al^2O^3, 3SO^3$	171,4	38,80	35,83
24 HO	216	48,89	50,61
	441,8	100,00	100,00

C. *Fluor-Alumium-Lithium.* — Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Alumium und Baryum.

Alaunerde-Baryt. — a. *Trocken.* — Alaunerde, mit Baryt zusammen geglüht, liefert eine grünliche oder blaue, wenig zusammenhängende Masse. VAUQUELIN.

b. *Gewässert.* — Beim Kochen des Barytwassers mit Alaunerdehydrat erhält man eine auflösliche Verbindung zwischen Baryt und Alaunerde, in welcher der Baryt vorschlägt, und eine unauflösliche, in welcher die Alaunerde

vorwaltet. Vauquelin. — Wässriges Alaunerde-Kali (KO, Al^2O^3) gibt mit salzsaurem Baryt einen gallertartigen Niederschlag = BaO, Al^2O^3. Unverdorben.

Alumium und Strontium.

Alaunerde-Strontian. — Die Alaunerde geht nach Vauquelin dieselben Verbindungen auf trocknem und nassem Wege mit dem Strontian ein, wie mit dem Baryt.

Alumium und Calcium.

Alaunerde-Kalk. — a. Alaunerde lässt sich mit ¼ bis ½ Kalk zusammenschmelzen; bei überwiegendem Kalke findet keine Schmelzung statt. Erman, Kirwan. — $3CaO, Al^2O^3$ ist glasig, vor dem Löthrohr unschmelzbar, und zerfällt in Monaten zu einem feinen Pulver. — $3CaO, 2Al^2O^3$ ist bald dicht, bald poros, von 2,76 spec. Gewicht, ziemlich leichtflüssig. — CaO, Al^2O^3 ist dicht geschmolzen, auf dem Bruche wachsglänzend, strengflüssiger. Sefström.

b. Alaunerdehydrat nimmt aus Kalkwasser allen Kalk in sich, und bildet mit ihm eine unauflösliche Verbindung. Scheele. – Dieselbe Verbindung erzeugt sich beim Zusammenbringen des Kalkwassers oder der Kalkmilch mit wässrigem Alaunerde-Kali, wo reines Kali in der Flüssigkeit bleibt. Daher erhärtet nach Kuhlmann der Kalk in Alaunerde-Kali oder -Natron. — Wässriges Alaunerde-Kali (KO, Al^2O^3) gibt mit salzsaurem Kalk einen Niederschlag (CaO, Al^2O^3). Unverdorben.

Alumium und Magnium.

A. *Alaunerde-Bittererde.* — a. *Trocken.* — Der *Spinell* kommt in regelmäfsigen Oktaedern und Rhombendodekaedern vor, von 3,48 bis 3,62 spec. Gewicht, Breithaupt, sehr hart, vor dem Löthrohr unschmelzbar. Gibt mit der 6fachen Menge von kohlensaurem Baryt im heftigsten Gebläsefeuer eine völlig geschmolzene Masse mit krystallischer Oberfläche, in Salzsäure völlig löslich. Das Spinellpulver bläut sich beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd. Es löst sich, mit Vitriolöl allmälig bis zu dessen Verdampfen erhitzt, nur zu ⅓ darin, in Salzsäure sehr wenig, in Salpetersäure gar nicht. Abich (*Pogg.* 23, 316).

Spinell von Ceylan.			Abich.
MgO	20	28,01	26,21
Al^2O^3	51,4	71,99	69,01
Eisenoxydul 0,71, Chromoxyd 1,10, Kieselerde 2,02			3,83
MgO, Al^2O^3	71,4	100,00	99,05

Der Spinell von Aker ist ganz frei von Kieselerde. H. Rose (*Pogg.* 51, 279).

Die Alaunerde lässt sich im Essenfeuer nicht mit Bittererde zusammenschmelzen.

Alaunerde, die selbst nur ½ Procent Bittererde hält, erhitzt sich nach dem Glühen beträchtlich beim Befeuchten mit Wasser, und lässt beim Auflösen in concentrirter Salzsäure ein, der Einwirkung der Säure am längsten widerstehendes Pulver, welches ein Aluminat der Bittererde ist. Berzelius.

b. *Gewässert.* — Mischt man ein Bittererdesalz mit einem Alaunerdesalz nach dem Verhältnisse, dass auf 1 At. Bittererde 1 Alaunerde kommt, und fügt so viel Salmiak hinzu, dass dadurch die Bittererde vor der Fällung geschützt werden müsste (II, 221), so reifst die bei Zusatz von Ammoniak niederfallende Alaunerde fast alle Bittererde mit sich nieder, einen künstlichen [gewässerten] Spinell bildend. ABICH (*Pogg.* 23, 355). Wässriges Kali zieht aus diesem Niederschlage nur einen Theil der Alaunerde; der andere wird von der Bittererde zurückgehalten.

Der Niederschlag, welchen Ammoniak in einem Gemisch von Alaunerdesalz und Bittererdesalz bewirkt, enthält aufser Alaunerde und Bittererde viel Ammoniak, welches sich beim Zusammenreiben mit Kali entwickelt; so scheint auch der durch Kali erhaltene Niederschlag Kali zu enthalten. FUCHS (*Schw.* 24, 384).

Bittererde entzieht dem wässrigen Alaunerde-Kali einen Theil der Erde, vielleicht nebst Kali.

B. *Phosphorsaure Alaunerde-Bittererde.* — Findet sich wasserhaltend als *Lazulith*, worin jedoch ein Theil der Bittererde durch Eisenoxydul vertreten ist. Spec. Gew. 3,0 bis 3,1; härter als Apatit. Durchscheinend, blau. Schwillt vor dem Löthrohr unter Entfärbung auf und zerfällt, ohne zu schmelzen; färbt die Löthrohrflamme blass blaugrün. Nicht durch Säuren angreifbar, aufser nach dem Glühen. Ist = $2MgO,PO^5 + 2Al^2O^3,PO^5 + 2Aq$. FUCHS.

C. *Schwefelsaure Alaunerde-Bittererde.* — a. *Bittererde-Alaun.* — Findet sich natürlich als eine Art von *Faseralaun*. STROMEYER (*Schw.* 69, 255); APJOHN (*J. pr. Chem.* 13, 255).

$$MgO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 25Aq.$$

	Berechnung.		STROMEYER.
MgO	20	4,38	3,690
Al^2O^3	51,4	11,26	11,515
$4SO^3$	160	35,06	36,770
25HO	225	49,30	45,739
Manganoxydul			2,167
	456,4	100,00	99,881

Im natürlichen Bittererde-Alaun ist ein Theil der Bittererde durch Manganoxydul vertreten. — Nach KANE: $(MgO,SO^3HO) + (Al^2O^3,3SO^3) + 24Aq$; nach ihm ist MgO,HO mit NH^3,HO und mit KO isomorph.

b. *Mit gröfserm Gehalt an Bittersalz.* — Krystallisirt, wenn man eine Lösung von Bittersalz und schwefelsaurer Alaunerde mit grofsem Säureüberschuss in einer Porcellanschale mit rauhen Wänden sich selbst überlässt, in warzenförmigen Auswitterungen, aus feinen Nadeln zusammengesetzt. KLAUER (*Ann. Pharm.* 14, 264).

$$3(MgO,SO^3) + (Al^2O^3,3SO^3) + 36Aq.$$

	Krystallisirt.		KLAUER.
3MgO	60	8,88	9,175
Al^2O^3	51,4	7,61	7,600
$6SO^3$	240	35,54	36,940
36HO	324	47,97	46,285
	675,4	100,00	100,000

Alumium und Glycium.

Alaunerde-Süfserde. — *Chrysoberyll.* — 2 u. 2gliedriges System; spec. Gew. 3,75 Mohs, härter als Topas, vor dem Löthrohr unschmelzbar, in Säuren unlöslich.

	Chrysoberyll.		Awdejew.
GO	12,7	19,81	18,06
Al^2O^3	51,4	80,19	78,71
Eisenoxyd			3,47
GO, Al^2O^3	64,1	100,00	100,24

Fernere Verbindung des Alumiums.

Mit Eisen.

DREIZEHNTES CAPITEL.

THORIUM.

Berzelius. *Pogg.* 16, 385.

Geschichte. Berzelius (*Schw.* 21, 25) fand 1815 im Ytterit von Kararfvet, und dem flusssauren Cerium und flusssauren Yttererde-Cerium von Finbo eine Substanz, die er für eine eigenthümliche Erde hielt, und Thorerde oder Thorine nannte. Später (*Pogg.* 4, 145) überzeugte er sich, dass diese Substanz basisch-phosphorsaure Yttererde sei. 1828 entdeckte Berzelius eine andere Erde, die er als eigenthümlich erkannte, genauer untersuchte, und, da sie viele Aehnlichkeit mit der früheren Substanz besitzt, mit demselben Namen belegte. Alle hier folgende Angaben rühren, wo nicht das Gegentheil bemerkt ist, von Berzelius her.

Vorkommen. Als Erde zu 58 Procent im Thorit, einem dem Gadolinit ähnlichen Mineral von der Insel Löv-ön bei Norwegen; auch im Monazit, Kersten (*Pogg.* 47, 385), und im Pyrochlor, Wöhler (*Pogg.* 48, 83).

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge aus Kalium und Fluor-Thorium-Kalium, oder besser aus Kalium und Chlor-Thorium (oder Chlor-Thorium-Kalium) in einer Glasröhre. Die Zersetzung ist mit schwacher Verpuffung verbunden. Es bleibt eine graue Masse, welche mit Wasser nur anfangs Wasserstoffgas entwickelt, und nach Auflösung des Fluor- oder Chlor-Kaliums das Thorium zurücklässt.

Eigenschaften. Dunkel bleigraues schweres Pulver, unter dem Achat eisengraue Farbe und Metallglanz annehmend.

Verbindungen des Thoriums.

Thorium und Sauerstoff.

Thorerde. ThO.

Thorinerde, Thoriumoxyd, Thorine.

Bildung. Das Thorium, in der Luft nicht bis zum Glühen erhitzt, verbrennt mit ungewöhnlichem Glanze zu schneeweifser ungeschmolzener Thorerde. Körnchen Thorium, die man in die Weingeistflamme fallen lässt, verbrennen mit weifsem Feuerschein und scheinen im Augenblicke des Verbrennens ein viel gröfseres Volum anzunehmen. — Das Thorium löst sich selbst in kochender Salpetersäure nur unbedeutend, aber in längerer Zeit vollständig; es oxydirt sich nicht in kochendem Wasser; es löst sich langsam in kalter, rasch in heifser wässriger Salzsäure, unter Entwicklung von Wasserstoffgas; dagegen zeigt es in verdünnter Schwefelsäure zwar anfangs starkes Aufbrausen von Wasserstoffgas, doch hört dieses bald auf, und die Auflösung geht dann zwar vollständig, aber nur sehr langsam vor sich, so dass man durch verdünnte Schwefelsäure die etwa dem Thorium beigemengte Thorerde ausziehen kann; eben so verhält sich die wässrige Flusssäure; wässrige Alkalien sind ohne Wirkung.

Darstellung. Man erwärmt den gepulverten, nicht geglühten Thorit (welcher Thorerde, Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Kieselerde, Manganoxydul, Eisenoxyd, Uranoxyd, Zinnoxyd, Bleioxyd und Wasser hält) mit Salzsäure, welche damit unter Chlorentwicklung eine Gallerte bildet, dampft zur Trockne ab, löst den Rückstand in Salzsäure-haltendem Wasser, fällt aus der von der Kieselerde abfiltrirten Lösung das Zinn und Blei durch Hydrothion, schlägt aus dem Filtrate durch Ammoniak die Thorerde (nebst Alaunerde, Uranoxyd, Eisenoxyd und Manganoxyd) nieder, löst den gut gewaschenen Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, dampft die Lösung in gelinder Wärme ab, wo sich die schwefelsaure Thorerde als ein in der Hitze schwer lösliches voluminoses Salz absetzt, giefst, wenn nur wenig Flüssigkeit übrig ist, diese ab, wäscht das zurückbleibende Salz mit kochendem Wasser aus (in kaltem würde es sich lösen), presst es aus und glüht es stark, wo reine Thorerde bleibt. — Die von der schwefelsauren Thorerde abgegossene Flüssigkeit hält noch etwas Thorerde; man concentrirt sie daher durch Abdampfen, neutralisirt sie mit kohlensaurem Kali und versetzt sie mit einer kochend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, wäscht den beim Erkalten entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Thorerde-Kali und von überschüssigem schwefelsauren Kali mit Wasser, welches mit letzterem Salze gesättigt ist, löst ihn dann in warmem Wasser, und schlägt hieraus das Thorerdehydrat durch Ammoniak nieder. Dasselbe liefert beim Glühen, durch Gehalt an Mangan, gelbgefärbte Erde,

wovon es nach der ersten Weise durch Schwefelsäure zu befreien ist. — Die Fällung durch Kleesäure ist minder vollständig.

Eigenschaften. Schneeweifs; von 9,402 spec. Gewicht; wird durch Glühen hart, und schwer fein zu pulvern; vor dem Löthrohr unschmelzbar.

	Berechnung.	
Th	59,6	88,17
O	8	11,83
ThO	67,6	100,00

(ThO = 744,9 + 100 = 844,9. Berzelius.)

Die Thorerde wird weder durch Kohle, noch durch Kalium reducirt.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Thorerde-Hydrat.* — Man löst die mit kochendem Wasser ausgewaschene schwefelsaure Thorerde in kaltem Wasser, schlägt sie durch Kali nieder und wäscht aus. — Gallertartiger Niederschlag, wie Alaunerdehydrat, aber leicht zusammensinkend; backt, an der Luft getrocknet, zu harten glasigen Klumpen zusammen, trocknet im luftleeren Raume über Vitriolöl zu einem weifsen Pulver aus. Verliert sein Wasser bei gelindem Glühen.

b. Mit Säuren zu den *Thorerdesalzen.* — Die geglühte Erde ist in Salz- und Salpeter-Säure ganz unauflöslich, löst sich jedoch in erhitzter Schwefelsäure; das feuchte Hydrat löst sich leicht in Säuren, das trockne sehr langsam. Die Thorerdesalze sind farblos, schmecken rein und stark zusammenziehend, weder süfs noch bitter. Sie verlieren beim Glühen die Säure, wenn sie flüchtig ist, noch leichter, als die Zirkonerdesalze. Die wässrige Lösung von mehreren Thorerdesalzen zersetzt sich beim Kochen, wobei sich eine weifse, feste Rinde an die Wandungen des Glasgefäfses absetzt. Kali oder Ammoniak fällt daraus Thorerdehydrat, welches sich nicht in überschüssigem Alkali löst; auch Hydrothion-Ammoniak fällt Thorerdehydrat. Kohlensaures Ammoniak oder Kali fällt kohlensaure Thorerde, in einem Ueberschuss des kohlensauren Alkali's in der Kälte löslich. — Phosphorsaures Natron fällt phosphorsaure Thorerde in weissen Flocken. — Krystalle von schwefelsaurem Kali, in die Lösung eines Thorerdesalzes gebracht, trüben sie langsam unter Fällung von schwefelsaurem Thorerde-Kali, welches in reinem Wasser löslich ist. — Scheelsaure, molybdänsaure und arsensaure Alkalien und Einfach-Cyaneisenkalium geben einen weifsen Niederschlag. Eben so kleesaure Alkalien und freie Kleesäure, selbst wenn das Thorerdesalz viel überschüssige Säure hält.

Thorium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Thorerde. — Das Hydrat zieht während des Waschens und Trocknens aus der Luft Kohlensäure an; aus wässrigen Thorerdesalzen schlagen kohlensaure Alkalien

unter Entwicklung von Kohlensäure ein basisches Salz nieder, das sich nicht in wässriger Kohlensäure löst.

Thorium und Boron.

Boraxsaure Thorerde. — Durch doppelte Affinität. Weifser flockiger Niederschlag, nicht in Wasser oder wässriger Boraxsäure löslich.

Thorium und Phosphor.

A. *Phosphor-Thorium.* — Erhitztes Thorium nimmt den Phosphordampf unter Feuerentwicklung auf. Die dunkelgraue, metallglänzende, graphitähnliche Verbindung verbrennt beim Erhitzen zu phosphorsaurer Thorerde; sie wird nicht von Wasser angegriffen.

B. *Phosphorsaure Thorerde.* — Weifser flockiger Niederschlag, vor dem Löthrohr sehr schwierig schmelzbar, in Wasser oder wässriger Phosphorsäure unauflöslich.

Thorium und Schwefel.

A. *Schwefel-Thorium.* — Mit Schwefel gemengtes Thorium verbindet sich beim Erhitzen erst dann mit dem Schwefel, wenn er verdampft ist, und verbrennt darin mit fast so lebhaftem Lichte, wie in der Luft. — Gelbes Pulver, welches beim Zusammendrücken Glanz, aber keinen metallischen, annimmt. Lässt, in einer lufthaltigen Glasröhre erhitzt, ohne lebhaftes Verbrennen, Schwefel sublimiren, während Thorerde bleibt. Verändert sich nicht in kalter Salpeter-Salzsäure; löst sich in erhitzter unter Salpetergas-Entwicklung als schwefelsaure Thorerde; wird von Salpetersäure schwach angegriffen; entwickelt, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, blofs anfangs etwas Hydrothion, löst sich aber nicht merklich auf, selbst in der Wärme.

B. *Schwefelsaure Thorerde.* — a. *Basisch.* — Man fällt die wässrige Lösung von b durch eine unzureichende Menge von Ammoniak. Der gallertartige durchscheinende Niederschlag tritt an das Auswaschwasser um so mehr Schwefelsäure ab, sich zum Theil in Thorerdehydrat verwandelnd, je länger man das Auswaschen fortsetzt, so dass er nach kurzem Auswaschen auf 100 Erde 23,4, nach längerem 17,2 Schwefelsäure hält.

b. *Einfach.* — Man digerirt die geglühte Thorerde, nachdem sie fein zerrieben ist, mit einem Gemisch aus 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser mehrere Stunden lang, bis letzteres verdampft ist, und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch gelindes Erhitzen. Das zurückbleibende Salz sieht erdartig aus. — Es wird, mit überschüssigem Kalium in einem Tiegel gemengt und erhitzt, unter heftiger Verpuffung und lebhaftem Erglühen des Tiegels, wobei das

überschüssige Kalium verdampft und mit Flamme verbrennt, in Schwefelkalium und Thorerde zersetzt.

	Trocken.		BERZELIUS.
ThO	67,6	62,82	62,77
SO^3	40	37,18	37,23
ThO, SO^3	107,6	100,00	100,00

Es löst sich leicht in kaltem Wasser, wenn es sogleich mit gröfseren Mengen desselben zusammengebracht wird; dagegen langsam, wenn man es mit wenig übergiefst, weil dann Erhitzung eintritt. — Beim Abdampfen der Lösung in der Hitze scheidet sich zweifach-gewässertes Salz ab, beim kalten Verdunsten krystallisirt fünffach-gewässertes.

α. *Zweifach-gewässertes.* — Setzt sich beim Abdampfen der Lösung über 20° oder beim Erhitzen der in der Kälte gesättigten Lösung bis zum Kochen als eine aus zarten biegsamen Nadeln bestehende schneeweifse wollige Masse ab, kaum in heifsem, langsam, aber vollständig, in kaltem Wasser löslich.

β. *Fünffach-gewässertes* — Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung (auch wenn diese überschüssige Schwefelsäure hält, welche dann fast rein in der Mutterlauge zurückbleibt) in wasserhellen Rhomboedern, welche unter + 15° luftbeständig sind, aber in wärmerer trockner Luft unter Verlust von 3 At. Wasser (die bei 60° vollständig entweichen) milchweifs werden, ohne zu zerfallen. Löst sich in ganzen Krystallen langsam, als Pulver schneller und ziemlich reichlich in kaltem Wasser; wird in heifsem Wasser undurchsichtig durch Bildung von α, und lässt ein Skelett von der Form der Krystalle. — Aus der kalten wässrigen Lösung fällt beim Erhitzen das Salz α fast vollständig nieder, jedoch bei Gegenwart anderer schwefelsauren Salze, welche damit ein Doppelsalz bilden, fast gar nicht; die durch Erhitzen getrübte Lösung klärt sich wieder beim Erkalten. Weingeist schlägt aus der wässrigen Lösung in der Kälte das fünffach-, in der Hitze das zweifach-gewässerte Salz nieder.

	Krystallisirt.			Krystallisirt.	
ThO	67,6	53,82	ThO	67,6	44,30
SO^3	40	31,85	SO^3	40	26,21
2HO	18	14,33	5HO	45	29,49
ThO, SO^3 + 2Aq	125,6	100,00	ThO, SO^3 + 5Aq	152,6	100,00

c. *Saures.* — Erhitzt man 100 Th. Salz b mit Vitriolöl über der Weingeistlampe, bis sich keine Schwefelsäure mehr entwickelt, so bleiben ungefähr 119,77 Th. saures Salz (auf 1 At. Erde ungefähr $1\frac{1}{2}$ At. Säure).

Thorium und Brom.

Gewässertes Brom-Thorium oder *hydrobromsaure Thorerde.* — Die Lösung des Thorerdehydrats in über-

schüssiger wässriger Hydrobromsäure lässt beim kalten Verdunsten ein zähes Gummi, welches sich durch Zersetzung der überschüssigen Säure (und Bildung von hydrobromiger) tief brandgelb färbt.

Thorium und Chlor.

A. *Chlor-Thorium.* — Man verkohlt im bedeckten Tiegel ein Gemenge von Thorerde und Zucker, und glüht die kohlige Masse in einem Porcellanrohre unter Hindurchleiten von trocknem Chlorgas; die Zersetzung erfolgt sehr langsam; das meiste Chlorthorium setzt sich als eine weifse, halbgeschmolzene, krystallische Masse gleich da an, wo die Röhre aufhört zu glühen, und liefert bei nochmaliger Sublimation farblose, glänzende Krystalle. Das Chlorthorium wird durch Kalium unter schwacher Verpuffung und geringer Feuerentwicklung zersetzt.

Gewässertes Chlorthorium oder *salzsaure Thorerde.* — Das Chlorthorium löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklug und zerfliefst an der Luft. — Das Thorerdehydrat löst sich leicht in wässriger Salzsäure; die abgedampfte Auflösung gesteht, besonders wenn sie überschüssige Säure hält, wodurch das Salz weniger löslich wird, beim Erkalten zu einer strahligen Masse; sie lässt, bei gelinder Wärme verdunstet, eine zerfliefsliche Salzmasse, welche auch in trockner Luft weder krystallisirt noch eintrocknet, und welche bei stärkerer Hitze alle Salzsäure verliert und Thorerde lässt. Die wässrige Lösung trübt und zersetzt sich nicht beim Kochen. Das Salz löst sich auch in concentrirter Salzsäure (Unterschied von Zirkonerde), wiewohl schwieriger als in Wasser. — Sowohl das trockne, als das gewässerte Chlorthorium löst sich vollständig in Weingeist.

B. *Chlorthorium-Thorerde.* — Bei der Darstellung des Chlorthoriums geht mit dem Chlorgase ein weifser Nebel über, der sich in der Vorlage als ein amorpher weifser Ueberzug absetzt. Hieraus zieht Wasser Chlorthorium, während Thorerde bleibt, die erst beim Trocknen der Vorlage sichtbar wird.

Thorium und Fluor.

Fluor-Thorium. — Man behandelt Thorerdehydrat mit überschüssiger wässriger Flusssäure. Das Fluorthorium setzt sich als ein unauflösliches weifses schweres Pulver ab. Die davon abgegossene überschüssige Flusssäure hält fast nichts gelöst. — Das Fluorthorium ist durch Glühen nicht, durch Kalium sehr unvollständig zersetzbar.

Thorium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Thorerde.* — Die Auflösung trocknet

im verschlossenen Raume mit Vitriolöl zu einer krystallischen Salzmasse ein; beim Verdunsten an der Luft liefert sie einen dicken Syrup; das Salz ist leicht in Wasser und Weingeist löslich; die wässrige Lösung trübt sich nicht beim Kochen.

B. *Kohlensaures Thorerde-Ammoniak.* — Das Thorerdehydrat, die kohlensaure Thorerde und ihre basischen Salze lösen sich in verdünntem kohlensauren Ammoniak wenig, in concentrirtem ziemlich reichlich auf. Erhitzt man die Lösung in einer verschlossenen Flasche bis zu 60°, so trübt sie sich durch Abscheidung von Thorerde, die sich beim Erkalten langsam wieder auflöst. Aetzendes Ammoniak trübt die Flüssigkeit nicht, sondern klärt sie, wenn sie durch anfangende Fällung getrübt ist.

Thorium und Kalium.

Die Thorerde lässt sich mit ätzendem und kohlensaurem Kali oder Natron durch Zusammenschmelzen nicht vereinigen. Die mit Alkali geglühte Masse zerfällt bei der Behandlung mit Wasser zu einer weifsen Milch, und die zertheilte Erde geht, gleich der Titansäure, beim Waschen durchs Filter, aufser bei Zusatz von Salzsäure oder Salmiak. Die Thorerde wird durch das Glühen mit Alkalien nicht in Salzsäure oder Salpetersäure löslich.

A. *Kohlensaures Thorerde-Kali.* — Die gewässerte oder kohlensaure, nicht die geglühte, Thorerde löst sich wenig in verdünntem, ziemlich reichlich in concentrirtem kohlensauren Kali.

B. *Schwefelsaures Thorerde-Kali.* — 1. Bringt man in wässrige schwefelsaure Thorerde krystallisirtes schwefelsaures Kali, so trübt sich die Flüssigkeit allmälig, und setzt das Doppelsalz als weifses Krystallmehl ab. Ist die Lösung neutral und concentrirt, so wird nicht alle schwefelsaure Thorerde gefällt, weil sich das schwefelsaure Kali mit dem Doppelsalz bedeckt; fügt man dagegen zu wässriger schwefelsaurer Thorerde die kochende gesättigte Lösung des schwefelsauren Kali's, so lange noch Trübung eintritt, so tritt die Fällung beim Erkalten vollständig ein, so dass die Flüssigkeit, selbst wenn sie freie Säure hält, frei von Erde ist; doch ist das Doppelsalz mit Krystallen des schwefelsauren Kali's gemengt. — 2. Man erhält auch das Salz durch glühendes Schmelzen von Thorerde mit doppelt-schwefelsaurem Kali. — Das Salz krystallisirt aus der wässrigen Lösung bei freiwilligem Verdunsten oder beim Erkalten der heifsen Lösung in luftbeständigen, wasserhellen rectangulären Säulen, welche bei gelinder Erwärmung unter Verlust sämmtlichen Krystallwassers milchweifs werden. Löst sich langsam in kaltem Wasser, leicht und reichlich in heifsem; löst sich nicht in Wasser, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist (Unterschied von Yttererde). Die wässrige Lösung, längere Zeit in einem Platingefäfs gekocht, setzt ein nicht in Wasser lösliches *basisches Salz* ab, während zweifach-schwefelsaures Kali gelöst bleibt,

doch geht die Zersetzung nur bis zu einem gewissen Puncte. Es löst sich leicht in wässrigen Säuren (Unterschied von Zirkonerde), nicht in Weingeist. Mit zweifach-schwefelsaurem Kali lässt es sich nicht zusammenschmelzen.

	Krystallisirt.		Berzelius.
KO	47,2	23,16	23,41
ThO	67,6	33,17	33,08
$2SO^3$	80	39,25	38,95
HO	9	4,42	4,56
KO,SO^3+ThO,SO^3+Aq	203,8	100,00	100,00

C. *Brom-Thorium-Kalium.* — Durch Zusammenbringen von hydrobromsaurer Thorerde mit Brom-Kalium. Weifs.

D. *Chlor-Thorium-Kalium.* — Man trocknet das Gemisch aus wässriger salzsaurer Thorerde und salzsaurem Kali in einem Strome von salzsaurem Gas aus, und glüht es darin, wobei sich nur wenig Chlor-Thorium sublimirt, und wenig durch noch zurückgehaltenes Wasser zersetzt wird. — In Verbindung mit Wasser, oder als *salzsaures Thorerde-Kali* krystallisirt es unregelmäfsig. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, und fast zerfliefslich.

E. *Fluor-Thorium-Kalium.* — Fällt beim Vermischen eines wässrigen Thorerdesalzes mit flusssaurem Kali oder mit einem andern Kalisalze und freier Flusssäure als weifses Pulver nieder. Zersetzt sich nicht beim Glühen; wird durch Kalium unter schwacher Verpuffung, aber ohne Feuerentwicklung zersetzt; löst sich nicht in Wasser.

F. *Salpetersaures Thorerde-Kali.* — Schiefst nach dem Verdunsten an der Luft bis zur Syrupdicke gänzlich zu einer strahligen Masse an. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Thorium und Natrium.

Die Thorerde löst sich vor dem Löthrohre nicht in kohlensaurem Natron; sie löst sich sehr langsam in Borax oder Phosphorsalz; die mit Erde gesättigte Kugel wird beim Erkalten milchweifs; die minder gesättigte bleibt klar, und lässt sich auch durch stofsweises Blasen nicht trüb machen.

VIERZEHNTES CAPITEL.

ZIRKONIUM.

KLAPROTH. Zirkonerde. Dessen *Beiträge* 1, 203 u. 227.
GUYTON-MORVEAU. Zirkonerde. *Ann. Chim.* 21, 72.
VAUQUELIN. Zirkonerde. *Ann. Chim.* 22, 179.
BERZELIUS. Zirkonerde. *Schw.* 21, 40. — Zirkonium und Zirkonerde. *Pogg.* 4, 117.
PFAFF. Zirkonerde. *Schw.* 28, 102.
CHEVREUL. Zirkonerde. *Ann. Chim. Phys.* 13, 245; auch *Schw.* 29, 144.

Geschichte. KLAPROTH entdeckte 1789 die Zirkonerde, BERZELIUS stellte hieraus 1824 das Zirkonium dar und lehrte seine chemischen Verhältnisse genauer kennen.

Vorkommen. Selten. Findet sich als Oxyd mit Kieselerde verbunden im Zirkon (und Hyacinth) und im Eudialyt, mit Titansäure im Polymignyt, Aeschinit und Oerstedtit, und mit Tantalsäure (zu 3 Proc.) im Fergusonit.

Darstellung. In einem ¼ Zoll weiten, ¾ Zoll langen, am einen Ende verschlossenen eisernen Rohr, welches sich in einem nicht viel gröfseren Platintiegel über der Argandschen Weingeistlampe befindet und mit einem Deckel verschlossen ist, erhitzt man ein schichtweises Gemenge von gepulvertem und durch Erhitzen getrockneten Fluor-Zirkonium-Kalium und von Kalium, unter öfterem Umrühren mit einem Stahldrath, erst gelinde, dann bis zum anfangenden Glühen, wobei, wenn die Fluorverbindung ganz trocken ist, die Reduction ohne alle Feuerentwicklung und ohne alles Geräusch erfolgt. Statt des eisernen Rohrs dient auch ein gläsernes; doch wird dann Silicium reducirt, welches beim Erkalten der Röhre abspringt und das Zirkonium verunreinigt. Man weicht die erkaltete Masse mit Wasser auf, wobei sich wenig Wasserstoffgas entwickelt und sich das Zirkonium abscheidet. Man wäscht dieses mit kaltem Wasser, und digerirt es, um es vom beigemengten Zirkonerdehydrat zu befreien, welches entsteht, indem das aus dem übrigen Kalium durch das Wasser erzeugte Kali das übrige Fluorsiliciumkalium zersetzt, noch feucht 6 Stunden lang bei 40 bis 50° mit einem Gemisch von Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen, wobei sich, durch schwache Einwirkung auf das Zirkonium, etwas Wasserstoffgas entwickelt. Hierauf filtrirt man, und wäscht das auf dem Filter bleibende Zirkonium zuerst mit Salmiak-haltigem Wasser, dann mit Weingeist aus. (Beim Auswaschen mit reinem Wasser würde alles Zirkonium in einem höchst fein vertheilten Zustande mit dem Wasser durch das Filter gehen.)

BERZELIUS. — Die früheren Versuche von H. DAVY (*Gilb.* 32, 392), Zirkonium zu erhalten, gaben minder genügende Resultate.

BECQUEREL (*Ann. Phys. Chim.* 48, 337) brachte in die Röhre b (*App.* 8) eine concentrirte Lösung von Chlorzirkonium, mit wenig Chloreisen versetzt (ohne dieses erfolgt keine Reduction), füllte Röhre a und Schale c mit Kochsalzlösung, und liefs in Röhre a die positive, in b die negative Elektrode einer 30paarigen Volta'schen Säule treten. Der negative Platindrath wurde zuerst grau, und bedeckte sich nach 24 Stunden mit stahlgrauen 4seitigen Tafeln zuerst von eisenhaltigem, dann von reinem Zirkonium. Dieselben gaben unter dem Hammer leicht nach, oxydirten sich aber rasch zu weifser Masse, nicht blofs an der Luft, sondern auch in der Flüssigkeit, in der sie erzeugt wurden, unter Wasserstoffgasentwicklung, sobald der elektrische Strom unterbrochen wurde. Diese leichte Oxydirbarkeit sucht BECQUEREL aus einer Spur beigemengten Eisens zu erklären.

Eigenschaften. Schwarzes, der Kohle ähnliches, zusammengebackenes Pulver, welches sich mit dem Polirstahl zu dünnen, glänzenden, graphitähnlichen Schuppen von grauer Farbe und einigem Metallglanz zusammendrücken lässt; jedoch leiten diese Schuppen nicht den Strom der hydroelektrischen Kette. Das Zirkonium lässt sich im luftleeren Raume oder im Wasserstoffgas ohne Schmelzung oder andere Veränderung bis zum Schmelzpuncte des Glases erhitzen (wenn ihm Zirkonerdehydrat beigemengt ist, so zeigt es hierbei ein Erglühen, indem es den Sauerstoff des Hydratwassers aufnimmt). Im ungeglühten Zustande vertheilt es sich so zart in Wasser, dass es durch das Filter hindurchgeht; Zusatz von Salzsäure, Salzen u. s. w. bewirkt dann augenblicklich dessen Vereinigung zu gröfseren Flocken; in der Ruhe, besonders beim Erwärmen, setzt sich das Zirkonium ebenfalls aus dem Wasser nieder, jedoch langsam. BERZELIUS.

Verbindungen des Zirkoniums.

Zirkonium und Sauerstoff.

Zirkonerde. ZrO.

Zirkoniumoxyd, Hyacintherde, Zircone.

Bildung. 1. Das Zirkonium entzündet sich an der Luft weit unter der Glühhitze, und verglimmt mit starker Lichtentwicklung, aber ruhig, zu weifser Zirkonerde, frei von Kali. Ist Zirkonerdehydrat beigemengt, so erfolgt die Verbrennung mit einer Art Explosion und mit Herumschleudern; ist Kohle beigemengt, so wird diese von der Erde so eingehüllt, dass sie nicht verbrennt und die Erde nicht recht weifs erhalten wird. Das im luftleeren Raum geglühte Zirkonium, gleich nach dem Erkalten an die Luft ausgeschüttet, erhitzt sich bis zur Entzünduug; lässt man es aber nach dem Glühen zuerst in einer engen Röhre mit Luft in Berührung, so entzündet es sich weder so, noch beim nachherigen Ausschütten. — 2. Mit den Hydraten der fixen Alkalien und der Zirkonerde, dessgl. mit wasserhaltigem Borax verpufft das Zirkonium beim Erhitzen, den Sauerstoff des Wassers aufnehmend. Beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali oder Natron nimmt es unter schwacher Feuerentwicklung den Sauerstoff der Kohlensäure auf. Es zersetzt chlorsaures und salpetersaures Kali erst in der Glüh-

hitze; mit chlorsaurem Kali gemengt, entzündet es sich durch einen starken Schlag, jedoch ohne Verpuffung. — 3. Salpetersalzsäure, Vitriolöl und concentrirte Salzsäure oxydiren das Zirkonium nur in der Siedhitze und nur langsam, letztere unter Wasserstoffgasentwicklung; Flusssäure löst es schon in der Kälte unter Wasserstoffgasentwicklung; mit Heftigkeit auflösend wirkt ein Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure. Berzelius.

Darstellung. Der (aus Kieselerde, Zirkonerde und sehr wenig Eisenoxyd bestehende) Zirkon oder Hyacinth muss sehr fein gepulvert werden; durch Digeriren mit Salzsäure kann man ihm einen Theil des Eisenoxyds entziehen. Da der Zirkon häufig mit Spinell, Granat u. s. w. gemengt vorkommt, so glühe man ihn, wodurch er seine Farbe verliert, die andern Edelsteine nicht, und lese die entfärbten Zirkon-Krystalle aus. Berzelius. — Hierauf folgt das Aufschliefsen, dann die weitere Behandlung des Zirkons.

a. *Aufschliefsen des Zirkons.* — 1. Klaproth und Berzelius schmelzen ihn mit 4 bis 5, Chevreul und Dubois u. Silveira mit 2 Th. Kalihydrat gelinde 1 bis 2 Stunden lang im Silbertiegel. Die erkaltete Masse zieht man so lange mit heifsem Wasser aus, als dieses noch kieselsaures Kali aufnimmt; es bleibt ungelöstes kieselsaures Zirkonerde-Kali (a, 1), mit Eisenoxyd gemengt. — 2. Berzelius glüht ein Gemenge von 1 Th. Zirkon und 3 kohlensaurem Kali gelinde im Platintiegel, legt mehrmals nach einander in kleinen Antheilen mitten in die Masse, so dass es den Tiegel nicht berührt, Natronhydrat, welches schmilzt und in die porose Masse dringt. Hierdurch wird das Spritzen vermieden, welches sonst das Hydrat durch die Wasserdampfentwicklung veranlasst. Hierauf setzt er den bedeckten Tiegel ¾ Stunden lang der anfangenden Weifsglühhitze aus. — 3. Wöhler (*Berzelius Lehrb.* 2, 391) füllt ein inniges Gemenge von 1 Th. Zirkonpulver und 4 trocknem kohlensauren Natron in einen Platintiegel, setzt diesen bedeckt in einen irdenen Tiegel, dessen Boden, um das Ankleben zu verhindern, mit Bittererde bestreut ist, und glüht ½ St. heftig im Windofen. Die Masse ist geschmolzen und völlig aufgeschlossen. — 4. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 50, 362; auch *Ann. Pharm.* 5, 246) schmelzt 1 Th. Zirkon mit 3 Th. Natronhydrat bei gelinderer Hitze im Silbertiegel oder mit 3 Th. trocknem kohlensauren Natron bei heftiger Hitze im Platintiegel. Er zieht das Natron vor, weil das Kali mit der Zirkonerde schwierig zu zersetzende Doppelsalze erzeugt. Er vertheilt die Masse in sehr viel kaltem Wasser, decanthirt die Lösung und entfernt durch wiederholtes Waschen mit Wasser mittelst der Decanthation den gröfseren Theil des Natrons und der Kieselerde. — 5. Berthier schmelzt den Zirkon zuerst mit 2 Th. Natronhydrat gelinde im Silbertiegel, und setzt dann die Masse im Kohlentiegel der Weifsglühhitze

aus. — 6. BERTHIER schmelzt ein Gemenge von 1 Th. Zirkon und 2 kohlensaurem Natron im Silbertiegel, pulvert die erkaltete Masse, mengt sie mit 1 Th. Schwefel (auf 1 Zirkon) und glüht das Gemenge in einem Kohlentiegel, so dass die Masse einige Zeit teigig fliefst. Er pulvert nach dem Erkalten die röthlichgraue, blasige, etwas krystallische Masse, vertheilt sie in einer grofsen Menge, durch Auskochen von Luft befreiten, Wassers, und decanthirt die Flüssigkeit, welche Schwefelnatrium nebst Schwefeleisen hält. Die Umwandlung des Eisenoxyds in Schwefeleisen erleichtert die Scheidung des Eisens von der Zirkonerde, s. u. — 7. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 59, 192) schmelzt ein Gemenge von 10 Th. Zirkon, 3,3 Th. Quarz 11,1 Th. Marmor im Kohlentiegel mittelst des Gebläses. Das Eisen wird reducirt und kann mittelst des Hammers von der steinigen Masse gesondert werden. — Auch mit 2,4 Th. Bleiglätte schmilzt 1 Th. Zirkon gut zusammen. — 8. WÖHLER (*Pogg.* 48, 94) schlägt vor, über ein Gemenge von Zirkonpulver und Kohle in einer glühenden Röhre von Porcellan oder strengflüssigem Glas Chlorgas zu leiten, wo sich das Chlorsilicium verflüchtigt und das Chlorzirkonium, mit Zirkonerde verbunden und völlig in Salzsäure löslich, sublimirt.

b. *Weitere Behandlung der aufgeschlossenen Masse.* — 1. KLAPROTH löst das Pulver (a, 1) in verdünnter, längere Zeit damit zu erhitzender Salzsäure, und schlägt aus der vom etwa ungelöst gebliebenen Zirkon abfiltrirten Auflösung das Zirkonerdehydrat (mit Eisenoxydhydrat verunreinigt) durch Kali nieder. — 2. CHEVREUL macht einen Teig aus dem Pulver (a, 1) und aus concentrirter Salzsäure, füllt denselben in eine lange, sich unten zuspitzende Glasröhre, und lässt durch denselben so lange concentrirte Salzsäure hindurchlaufen, bis das Abfliefsende nicht mehr durch Hydrothion geschwärzt wird, also kein Silber vom Tiegel mehr enthält, und bis es mit Hydrothion-Ammoniak einen rein weifsen Niederschlag von Zirkonerdehydrat gibt, also eisenfrei ist. (Die ablaufende Salzsäure hält etwas Zirkonerde gelöst. BERZELIUS.) Die jetzt in der Röhre bleibende salzsaure Zirkonerde wird in Wasser gelöst, worauf filtrirt und das Zirkonerdehydrat durch Ammoniak gefällt wird. — Auch kann man nach BERZELIUS die eisenhaltige saure salzsaure Zirkonerde zum Krystallisiren abdampfen, und den Krystallen durch concentrirte Salzsäure, worin sie sich nur wenig lösen, das Eisenoxyd entziehen, dann die Krystalle in Wasser lösen und die Auflösung durch Ammoniak fällen. — 3. DUBOIS u. SILVEIRA (*Ann. Chim. Phys.* 14, 111; auch *N. Tr.* 5, 2, 439) dampfen die salzsaure Auflösung von (a, 1) behutsam zur Trockne ab, nehmen den Rückstand in salzgesäuertem Wasser auf, wo die Kieselerde bleibt, schlagen aus dem Filtrat Zirkonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak nieder, kochen den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit wässriger Kleesäure,

trennen durch Filtriren und Auswaschen das aufgelöste kleesaure Eisenoxyd von der unlöslichen kleesauren Zirkonerde, und glühen letztere entweder, um reine Erde, oder zersetzen sie durch Kali, um ihr Hydrat zu erhalten. — 4. Berzelius verdünnt die salzsaure Lösung von (a, 1) mit Wasser, und kocht sie ¼ Stunde lang, wo eisenfreie basischsalzsaure Zirkonerde niederfällt, durch Glühen oder Alkali von der Säure zu befreien. — 5. Oder er sättigt die neutrale salzsaure Auflösung mit einfach-schwefelsaurem Kali, wo basisch-schwefelsaures Zirkonerdekali niederfällt, welches mit einer gesättigten Lösung des schwefelsauren Kali's ausgewaschen, dann durch Digestion mit wässrigem Kali zu Zirkonerdehydrat zersetzt wird, welches man wäscht und trocknet. Die durch das schwefelsaure Kali gefällte Flüssigkeit hält neben dem Eisenoxyd noch etwas Zirkonerde; man kann beide durch Kali fällen, den Niederschlag in wenig Salzsäure lösen und hieraus wieder durch schwefelsaures Kali Zirkonerde niederschlagen. — 6. Berzelius löst die geglühte Masse (a, 2) nach dem Erkalten in verdünnter Salzsäure, filtrirt vom unzersetzten Zirkon ab, dampft das Filtrat beinahe bis zur Trockne ab, verdünnt mit Wasser, filtrirt, um die Kieselerde zu scheiden, fällt durch Ammoniak, löst das so erhaltene Gemenge von Zirkonerde- und Eisenoxyd-Hydrat in Weinsäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, fügt der klaren Lösung Zweifach-Hydrothion-Ammoniak hinzu, welches das Eisen als Hydrothion-Eisenoxydul fällt, lässt dieses in einer verstopften Flasche an einem warmen Orte sich setzen, giefst die meiste Flüssigkeit ab, und filtrirt die übrige, ohne das Hydrothion-Eisenoxydul auszuwaschen, da sich sonst wieder Eisen mittheilen kann, dampft das Filtrat ab und glüht, bis weifse Zirkonerde übrig ist. — 7. Berthier behandelt den in Wasser unlöslichen Rückstand (a, 4) mit kalter, mäfsig starker Salzsäure, fügt Wasser hinzu, wo sich meistens Alles löst, dampft ab, scheidet die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Kieselerde, verdünnt sie mit viel Wasser, und sättigt sie mit Hydrothiongas. Bewirkt dieses einen Niederschlag von Schwefelkupfer, welches vom angewandten Silbertiegel herrührt, so ist Filtration nöthig. Hierauf fällt er durch überschüssiges Ammoniak ein Gemenge von Zirkonerdehydrat mit Hydrothion-Eisenoxydul, welches, durch Subsidiren in einer verschlossenen Flasche und Decanthiren von der Flüssigkeit getrennt, sogleich mit soviel wässriger schwefliger Säure übergossen wird, dass sie ihren Geruch behält. Diese löst alles Eisen zu schwefligsaurem Eisenoxydul. Das völlig weifs zurückbleibende Zirkonerdehydrat wird mit Wasser gewaschen. Die im Ueberschuss angewandte schweflige Säure löst neben dem Eisen ein wenig Zirkonerde, welche jedoch beim Kochen bis zur Verjagung der schwefligen Säure vollständig und ganz eisenfrei niederfällt. — 8. Berthier zieht aus dem durch Wasser vom Schwefelnatrium und Schwefeleisen befreiten Rückstand (a, 6) durch

wenig Salzsäure alles übrige Eisen nebst wenig Zirkonerde aus, worauf die rückständige Zirkonerde blofs noch von der Kieselerde zu scheiden ist. Aus der salzsauren Eisen-haltenden Flüssigkeit lässt sich durch behutsam zugefügtes kohlensaures Ammoniak oder Natron die wenige Zirkonerde eisenfrei fällen, weil das Eisen als Oxydul in der Flüssigkeit enthalten ist.

Das bei mehreren dieser Weisen erhaltene Hydrat wird durch Glühen zu reiner Erde.

Eigenschaften. Weifses, rauh anzufühlendes Pulver; Glas ritzend (nach dem Glühen des nicht gepulverten Hydrats in harten Stücken, Berthier). Schmilzt im Essenfeuer unvollkommen zu einer grauen porcellanartigen Masse, von 4,35 spec. Gew., die am Stahl Funken gibt und das härteste Glas (nach H. Davy sogar Bergkrystall) ritzt. Vauquelin. Nach Berzelius ist die reine Zirkonerde nicht schmelzbar, nur die kalihaltende. Gibt vor dem Löthrohr ein ungewöhnlich blendendes Licht. Berzelius. Geruch- und geschmack-los.

	Berechnung.		Berzelius.
Zr	22,4	73,68	73,686
O	8	26,32	26,314
ZrO	30,4	100,00	100,000

(Zr^2O^3 = 2 . 420,2 + 3 . 100 = 1140,4. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch Kohle und Chlor zugleich. Durch Elektricität bei Gegenwart von Quecksilber, Kalium oder Natrium? durch Kalium in der Weifsglühhitze?

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Zirkonerdehydrat.* — *Darstellung.* s. die der Erde. — Im frischgefällten Zustande weifse, voluminose, halb gallertartige, beim Trocknen zusammenschrumpfende, gelblich, glänzend, durchscheinend und gummiartig werdende Masse von muschligem Bruche. Vauquelin.

	Berechnung.		Berzelius.	H. Davy.	Klaproth.
2 ZrO	60,8	87,11	87,11	80	66,7
HO	9	12,89	12,89	20	33,3
2ZrO,HO	69,8	100,00	100,00	100	100,0

Das Wasser entwickelt sich weit unter der Glühhitze; erhitzt man dann, nachdem alles Wasser entwichen ist, bis zum anfangenden Glühen, so tritt das zuerst von H. Davy bemerkte Erglimmen ein (I, 102). Vor dem Erglimmen soll sich nach Chevreul eine vorübergehende Schwärzung einstellen.

b. Mit Säuren zu *Zirkonerdesalzen.* Die Affinität der Säuren zu der Erde ist sehr gering. Zirkonerde, welche bis zum Erglimmen erhitzt worden ist, löst sich in keiner Säure, aufser in Schwefelsäure, wenn man sie fein gepulvert mit einem Gemisch aus 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser langsam bis zum Verdampfen des Wassers und der überschüssigen Säure erhitzt, wo in Wasser lösliche schwefelsaure Zirkonerde bleibt; das kalt gefällte und kalt gewaschene Zirkonerdehydrat und die kalt gefällte kohlensaure Zirkonerde lösen sich leicht in Säuren; ist jedoch das Hy-

drat heiſs gefällt, oder mit kochendem Wasser gewaschen, so löst es sich bloſs in concentrirten Säuren und bloſs bei längerer Behandlung in der Hitze. Das Hydrat löst sich nicht in kochenden Ammoniaksalzen. Berzelius. Die in Wasser löslichen Salze zeigen einen starken, rein zusammenziehend sauren Geschmack, so wie sie auch Lackmus röthen. Im Feuer verlieren sie ihre Säure, wenn diese in der Hitze verdampfbar oder zersetzbar ist. Aus den Zirkonerdesalzen fällen: Reine Alkalien und Hydrothion-Alkalien (diese unter Freiwerden des Hydrothions), so wie die bis jetzt betrachteten Erden, Vauquelin, (die Thorerde vielleicht ausgenommen): Zirkonerdehydrat, welches sich im Ueberschuss der Alkalien nicht wieder löst; — kohlensaure Alkalien, auch kohlensaurer Kalk, v. Kobell: kohlensaure Zirkonerde, welche sich im überschüssigen einfach- oder zweifach-kohlensauren Ammoniak, Kali oder Natron wieder löst, besonders wenn man das Zirkonerdesalz *nach und nach* zu dem überschüssigen kohlensauren Alkali fügt und schüttelt; — Phosphorsäure und phosphorsaures Natron: weiſse phosphorsaure Zirkonerde; — concentrirtes schwefelsaures Kali nach einiger Zeit, auch bei Säureüberschuss: basisch-schwefelsaures Zirkonerde-Kali, nach der Fällung in der Kälte in viel Salzsäure löslich, nach der heiſsen Fällung kaum (schwefelsaures Natron bewirkt keine solche Fällung; schwefelsaures Ammoniak nur zuweilen, da der hierdurch erzeugte Niederschlag leichter in Wasser und Säuren löslich ist), Berzelius; — Kleesäure: flockige kleesaure Zirkonerde, in viel Salzsäure löslich, Vauquelin, H. Rose (nach Pfaff fällt kleesaures Ammoniak die salzsaure, nicht die schwefelsaure Zirkonerde); — weinsaure Alkalien: weiſse weinsaure Zirkonerde, in Kali löslich; — bernstein- und benzoe-saure Alkalien: weiſse bernstein- oder benzoe-saure Zirkonerde; — Galläpfeltinctur: einen reichlichen weiſsen, Vauquelin, gelben, Berzelius, und bei Concentration der Flüssigkeit gallertartigen, Chevreul, nach Vauquelin in überschüssiger Tinctur löslichen Niederschlag. — Die Zirkonerdesalze werden nicht gefällt durch Zink oder Zinn, Pfaff; durch Schwefelsäure, wofern nicht Kali zugegen ist, Berzelius; durch Citronsäure und citronsaure Alkalien, selbst nicht beim Erhitzen, Berzelius, und durch Anderthalb-Cyaneisenkalium. Auch Einfach-Cyaneisenkalium fällt nach Berzelius die Zirkonerdesalze nicht, während dieses nach Pfaff einen grünweiſsen, nach Chevreul einen weiſsen, im Ueberschuss der Cyanverbindung löslichen Niederschlag gibt.

Zirkonium und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Zirkonium?* — Entsteht, wenn man das Zirkonium durch kohlenstoffhaltiges Kalium reducirt. Gleicht im Aeuſsern dem reinen Zirkonium, lässt jedoch beim Auflösen in Flusssäure Kohle, entwickelt mit kochender Salzsäure ein Wasserstoffgas, welches dem aus Gusseisen entwickelten ähnlich riecht, und gibt beim Verbrennen eine

nicht ganz weifse Zirkonerde, weil ein Theil der Kohle unverbrannt bleibt. BERZELIUS.

B. *Kohlensaure Zirkonerde.* — Man fällt in der Kälte ein Zirkonerdesalz durch ein kohlensaures Alkali. — Weifses Pulver, welches nach KLAPROTH 51,5 Erde, 7 Säure und 41,5 Wasser, nach VAUQUELIN 55,5 Erde gegen 44,5 Säure und Wasser enthält, die bei geringer Hitze entweichen.

Zirkonium und Boron.

Boraxsaure Zirkonerde. — Durch Fällen der Zirkonerdesalze mittelst Boraxes. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver.

Zirkonium und Phosphor.

Phosphorsaure Zirkonerde. — Weifs, nicht in Wasser löslich.

Zirkonium und Schwefel.

A. *Schwefel-Zirkonium.* — Erhitzt man im luftleeren Raume Zirkonium mit Schwefelpulver, so erfolgt die Verbindung ohne Feuerentwicklung; beim Erhitzen in einem Wasserstoffgas haltenden Gefäfse zeigt sich schwaches Feuer. — Dunkel-zimmetbraunes Pulver, welches durch den Polirstahl keinen Glanz annimmt, und nicht die Elektricität leitet. — Es gibt, mit Kali geschmolzen, Zirkonerde und Schwefelkalium; es löst sich sehr leicht in Flusssäure und unter Entwicklung von Hydrothion; sehr langsam in kochender Salpetersalzsaure. Wasser, Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure und wässriges Kali zeigen keine Einwirkung. BERZELIUS.

B. *Schwefligsaure Zirkonerde.* — Weifs, in Wasser unauflöslich; nach BERTHIER wenig in wässriger schwefliger Säure, beim Kochen niederfallend.

C. *Schwefelsaure Zirkonerde.* — a. *Drittel.* — Man fällt die Lösung des Salzes c durch Weingeist und wäscht den Niederschlag zuerst mit Weingeist, dann mit Wasser aus; oder man verdünnt die Lösung des Salzes b mit viel Wasser. — Weifse Flocken, nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich. BERZELIUS.

	Berechnung.		BERZELIUS.
3ZrO	91,2	69,51	69,47
SO^3	40	30,49	30,53
3ZrO, SO^3	131,2	100,00	100,00

b. *Halb.* — Man sättigt die concentrirte Lösung des Salzes c mit Zirkonerdehydrat. Durch Abdampfen der Lösung erhält man eine erst gummiartige, rissige, dann beim weiteren Austrocknen weifse, undurchsichtige Masse. Das Salz bläht sich beim Erhitzen gleich dem Alaun auf, sein

Wasser verlierend, während die Säure erst in der Weifsglühhitze entweicht. Es braucht sehr wenig Wasser zur Lösung. Diese wird durch ein Uebermaafs von Wasser in niederfallendes Salz a und gelöst bleibendes Salz c zersetzt. Berzelius.

	Berechnung.		Berzelius.
2 ZrO	60,8	60,32	60,27
SO^3	40	39,68	39,73
2ZrO, SO^3	100,8	100,00	100,00

c. *Einfach.* — Man löst kalifreie Zirkonerde oder ihr Hydrat in überschüssiger Schwefelsäure, dampft ab, und erhitzt den trocknen Rückstand ¼ Stunde nicht ganz bis zum Glühen. — Das Salz verliert bei starkem Glühen alle Säure.

Gewässertes. — Dampft man die wässrige Lösung des Salzes, welche keine überschüssige Säure hält, ab, so erhält man eine gummiähnliche, bei weiterem Eintrocknen weifse, rissige Masse; hält dagegen die Lösung freie Säure, so erhält man wasserhaltende Krystalle, welche durch Waschen mit Weingeist von der anhängenden freien Säure befreit werden. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen und blähen sich unter Wasserverlust wie Alaun auf.

Das trockne Salz löst sich sehr langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, schnell in heifsem. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus der Auflösung reine, schwefelsäurefreie Zirkonerde; Weingeist schlägt ein Gemenge von einfach- und drittel-saurem Salz nieder, welches bei längerem Waschen mit Weingeist völlig in drittel-saures verwandelt wird. Berzelius. — Das von Vauquelin und Klaproth krystallisirt erhaltene Salz enthält nach Berzelius Kali.

	Berechnung.		Berzelius.
ZrO	30,4	43,18	43,13
SO^3	40	56,82	56,87
ZrO, SO^3	70,4	100,00	100,00

Zirkonium und Selen.

Selenigsaure Zirkonerde. — Weifses Pulver, im Feuer seine Säure verlierend, nicht in Wasser, aber in wässriger seleniger Säure löslich. Berzelius.

Zirkonium und Brom.

Gewässertes Brom-Zirkonium oder *Hydrobrom-Zirkonerde* — Die Lösung des Zirkonerdehydrats in wässrigem Hydrobrom gibt beim Abdampfen und mehrtägigen Hinstellen körnige Krystalle von schwach zusammenziehendem Geschmack, beim Erhitzen in Hydrobrom und Zirkonerde zerfallend. Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* 44, 393).

Zirkonium und Chlor.

A. *Chlor-Zirkonium.* — 1. Zirkonium, gelinde in Chlorgas erhitzt, entzündet sich und verbrennt zu einer weifsen, nicht verdampfbaren Materie. Berzelius. — 2. Ein Gemenge von Zirkonerde (oder Zirkon) und Kohle, in einem Strome von Chlorgas geglüht, liefert (aufser dem bei Anwendung von Zirkon entweichenden Chlorsilicium) ein weifses flüchtiges Sublimat. Wöhler (*Pogg.* 48, 94). Sowohl das nach 1, als das nach 2 bereitete Chlorzirkonium lässt beim Auflösen in Wasser etwas Zirkonerde zurück, löst sich aber völlig in Salzsäure.

Gewässertes Chlor-Zirkonium oder *einfach-salzsaure Zirkonerde.* — Man löst Chlorzirkonium in Wasser, oder Zirkonerdehydrat in wässriger Salzsäure und dampft zum Krystallisiren ab. Die Mutterlauge hält die überschüssige Salzsäure nebst sehr wenig Zirkonerde. — Kleine, farblose, seidenglänzende Nadeln, von herbem Geschmacke. Diese werden an der Luft bei 50° undurchsichtig und verlieren aufser Krystallwasser die Hälfte ihrer Säure; die andere Hälfte entweicht bei stärkerem Erhitzen vollständig. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und sehr wenig in concentrirter Salzsäure. Die wässrige Lösung gibt, auch stark verdünnt, beim Kochen keinen Niederschlag. Dampft man sie bei 60° ab, so verwandelt sie sich, die Hälfte der Säure verlierend, in einen trocknen Rückstand von halbsalzsaurer Zirkonerde. Berzelius.

B. *Gewässerte Chlorzirkonium-Zirkonerde* oder *halbsalzsaure Zirkonerde.* — Die Lösung der krystallisirten salzsauren Zirkonerde lässt beim Abdampfen unter Salzsäureverlust eine gelbliche gummiartige Masse, neben Wasser auf 1 At. Chlorzirkonium 1 At. Zirkonerde haltend. Dieselbe löst sich langsam, aber vollständig in Wasser. Diese Lösung, mit Wasser verdünnt, lässt bei 1stündigem Kochen die meiste Erde, in Gestalt eines *noch basischeren Salzes*, als eine gallertartige, durchscheinende, die Poren des Filters verstopfende, nach dem Trocknen gelbliche, durchscheinende, rissige Materie fallen. Berzelius.

Zirkonium und Fluor.

Gewässertes Fluor-Zirkonium oder *flusssaure Zirkonerde.* — Die Flusssäure nimmt so lange Zirkonerde auf, bis sie nicht mehr säuerlich, sondern blofs noch herb schmeckt. Beim Abdampfen dieser Lösung erhält man ein krystallisches Salz. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser in ein *basisches*, ungelöst bleibendes und in ein *saures*, welches sich löst. Beim Kochen dieser Lösung erfolgt weitere theilweise Fällung der Erde, während die Flüssigkeit noch saurer wird. Berzelius.

Zirkonium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Zirkonerde.* — Die Auflösung des Zirkonerdehydrats in Salpetersäure gibt beim Abdampfen eine gelbe, klebrige, gummiartige Masse, welche herb und sauer schmeckt, und in der Hitze ihre Säure verliert. Das nicht über 100° zur Trockne gebrachte Salz löst sich wieder völlig in Wasser und diese Lösung kann noch viel Zirkonerdehydrat aufnehmen, durch Bildung eines löslichen *basischen Salzes.* Daher kann man sie mit viel Alkali versetzen, bevor ein bleibender Niederschlag entsteht. Berzelius. Nach Vauquelin nimmt Wasser aus der zur Trockne abgedampften salpetersauren Lösung nur einen Theil auf, während der gröfste in schleimigen Klumpen (als basisches Salz ?) zurückbleibt.

B. *Kohlensaures Zirkonerde-Ammoniak.* — Einfach- oder zweifach-kohlensaures Ammoniak lösen das Zirkonerdehydrat sehr langsam und unvollständig auf, die kohlensaure Erde leichter; am leichtesten, wenn man zu überschüssigem kohlensauren Ammoniak unter öfterem Schütteln kleine Mengen von Zirkonerdesalz fügt: fällt jedoch hierbei etwas Erde zu Boden, so dauert es oft mehrere Stunden, bis sich diese wieder löst. Beim Kochen der Auflösung fällt die Erde, noch ehe alles kohlensaure Ammoniak entwichen ist, vollständig als Hydrat, frei von Kohlensäure, nieder, und zwar aus der Lösung in zweifach-kohlensaurem Ammoniak als ein weifses Pulver, aus der in einfach-kohlensaurem in durchscheinenden gallertartigen Klumpen. Berzelius (*Pogg.* 4, 143).

C. *Schwefelsaures Zirkonerde-Ammoniak.* — Fällt öfters, doch nicht immer nieder beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak und neutraler schwefelsaurer Zirkonerde. In kaltem und heifsem Wasser und in Säuren löslich. Berzelius.

D. *Chlorzirkonium-Ammoniak.* — Das Chlorzirkonium absorbirt schon in der Kälte Ammoniakgas. Persoz.

Zirkonium und Kalium.

A. *Zirkonerde-Kali.* — Zirkonerde, mit Kalihydrat geglüht, wird zwar hierdurch nicht in Wasser löslich, welches den Ueberschuss des Kali's hinwegnimmt, aber sie scheint mit einem Theile des Kali's verbunden zu bleiben, und zeigt jetzt Löslichkeit in Säuren. Berzelius.

B. *Kohlensaures Zirkonerde-Kali.* — Zirkonerdehydrat löst sich gar nicht in kohlensaurem Kali; frischgefällte kohlensaure Zirkonerde sehr langsam; tröpfelt man allmälig unter Schütteln Zirkonerdesalz in überschüssiges kohlensaures Kali, so erfolgt die Lösung augenblicklich; zweifach-kohlensaures Kali löst reichlicher, als einfach. Daher lässt erstere Lösung

beim Kochen, welches einen Theil der Kohlensäure austreibt, oder, in geringerer Menge, beim Vermischen mit Ammoniak, welches ihn entzieht, einen Theil der Zirkonerde als Hydrat fallen; der andere Theil lässt sich durch Kochen mit Salmiak niederschlagen. Berzelius.

C. *Schwefelsaures Zirkonerde-Kali.* — a. Schmelzendes zweifach-schwefelsaures Kali löst die Zirkonerde zu einem, während des Schmelzens völlig klaren Gemisch auf. Hält dasselbe einen grofsen Ueberschuss von zweifach-schwefelsaurem Kali, so löst es sich völlig in Wasser; bei kleineren Mengen dieses Salzes wird dasselbe durch Wasser ausgezogen, während das Salz b ungelöst bleibt.

b. Aus neutralen Zirkonerdesalzen schlägt überschüssiges schwefelsaures Kali, in Krystallen oder gesättigter Lösung angewandt, allmälig sämmtliche Zirkonerde in Gestalt eines krystallischen basischen Doppelsalzes nieder, während das schwefelsaure Kali zum Theil, in zweifach-saures verwandelt, in der Flüssigkeit bleibt; bei überschüssiger Säure bleibt ein Theil der Zirkonerde gelöst, die beim Neutralisiren mit Kali noch niederfällt; auch beim Versetzen von schwefelsaurer Zirkonerde mit irgend einem Kalisalz entsteht dieser Niederschlag. — Dieses Salz scheint sechstel-schwefelsaure Zirkonerde zu sein, und enthält aufserdem eine sehr kleine Menge Kali. Jedoch enthält es die Zirkonerde in einem eigenthümlichen Zustande von geringerer Löslichkeit. — Es löst sich sehr wenig in Wasser, und wird hieraus durch schwefelsaures Kali gefällt; es löst sich, wenn es nur wenig mit Wasser gewaschen ist, ziemlich leicht in Säuren, besonders in der Wärme; ist es aber völlig ausgewaschen, oder mit einer Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, oder mit Wasser gekocht, so ist es in Wasser und Säuren fast unlöslich, und erfordert zur Lösung concentrirte Säuren in grofser Menge. Durch Glühen, wobei es Wasser und Schwefelsäure verliert, wird es unauflöslich in kochendem Vitriolöl; durch Schmelzen mit Kali wird es nur unvollkommen in Säuren löslich gemacht; schmelzt man es mit viel zweifach-schwefelsaurem Kali, und behandelt mit Wasser, so löst dieses das schwefelsaure Kali auf und lässt das Salz in dem Zustande, wie es sich, so eben gefällt, darstellt. Wässriges Ammoniak und kohlensaures Kali zersetzen dieses Salz unvollständig; kohlensaures Ammoniak löst es auf, lässt es aber beim Kochen wieder im unveränderten Zustande der Unlöslichkeit in Säuren fallen. Berzelius.

D. *Fluor-Zirkonium-Kalium* — a. *Mit geringem Gehalt an Fluorzirkonium.* — Man tröpfelt concentrirte flusssaure Zirkonerde in überschüssiges flusssaures Kali. — b. *Mit gröfserem Gehalt an Fluorzirkonium.* — Man tröpfelt zu überschüssiger flusssaurer Zirkonerde flusssaures Kali.

In beiden Fällen entsteht ein Niederschlag, welcher, in heifsem Wasser gelöst, beim Abdampfen oder beim nachherigen Erkalten kleine körnige Krystalle liefert, welche in der Glühhitze weder Wasser verlieren, noch sich sonst verändern, beim Erhitzen mit Kalium Zirkonium liefern, und welche wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser löslich sind. Berzelius.

Krystallisirt. a			Oder:	At.			Berzelius
2K	78,4	32,79	Kali	2	94,4	39,48	40,76
3Zr	67,2	28,11	Zirkonerde	3	91,2	38,14	36,80
5F	93,5	39,10	Hyp. tr. Flusss.	5	53,5	22,38	22,44
2KF,3ZrF	239,1	100,00		1	239,1	100,00	100,00

Krystallisirt. b			Oder:	At.			Berzelius
K	39,2	27,98	Kali	1	47,2	33,69	32,50
2Zr	44,8	31,98	Zirkonerde	2	60,8	43,40	43,82
3F	56,1	40,04	Hyp. tr. Flusss.	3	32,1	22,91	23,68
KZ,2ZrF	140,1	100,00		1	140,1	100,00	100,00

Zirkonium und Natrium.

Gegen das Natron und kohlensaure Natron verhält sich die Zirkonerde, wie beim Kali.

Gegen kohlensaures Natron, Borax und phosphorsaures Natron-Ammoniak vor dem Löthrohr verhält sie sich wie die Yttererde, nur löst sie sich langsamer in letzterem Salze und macht es schneller trübe. Berzelius.

Zirkonium und Calcium.

Zirkonerde-Kalk. — Zirkonerde, mit Kalk geglüht, bildet eine grüne, wenig zusammenhängende Fritte. Morveau.

Zirkonium und Alumium.

Zirkon-Alaunerde. — Beide Erden lassen sich zusammenschmelzen.

Fernere Verbindungen des Zirkoniums.

Mit Eisen und mit Quecksilber.

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

SILICIUM.

SCHEELE de silice, argilla et alumine. *Opusc.* 2, 67.
BERGMAN de terra silicea. *Opusc.* 2, 26.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Fluorsilicium. *Ann. Chim.* 69, 204; auch *N. Gehl.* 8, 485; auch *Gilb.* 32, 1.
J. DAVY. Fluorsilicium. *Phil. Transact.* 1812, 352; auch *Ann. Chim.* 86, 178. — Ferner: *N. Edinb. Phil. J.* 17, 243.
H. DAVY. Fluorsilicium. *Schw.* 2, 57; auch *Gilb.* 35, 452. Zersetzung der Kieselerde. *Gilb.* 37, 186.
STROMEYER über die Reduction der Kieselerde. *Gilb* 38, 321.
BERZELIUS. Kieselerde und Silicium. *Gilb.* 36, 89. — *Pogg.* 1, 169.

Kiesel, Silicium.

Geschichte. Schon früher wurden die Steine des Kieselgeschlechts als verglasbare Steine unterschieden; POTT nahm zuerst 1746 als ihren Hauptbestandtheil eine eigenthümliche Erde an, deren Eigenthümlichkeit und Nichtverwandelbarkeit in Kalk oder Alaunerde vorzüglich CARTHEUSER, SCHEELE und BERGMAN darthaten. SMITHSON betrachtete 1811 diese Erde zuerst als eine schwache Säure. SCHEELE entdeckte die Kieselflusssäure und PRIESTLEY stellte das Fluorsiliciumgas dar, welches von H. DAVY, J. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD und vorzüglich von BERZELIUS genauer untersucht wurde. BERZELIUS entdeckte 1823 die Darstellung des reinen Siliciums und sehr viele bis dahin unbekannte Verbindungen desselben.

Vorkommen. Das Silicium ist nach dem Sauerstoff der auf der Erde, so weit wir sie kennen, in der gröfsten Menge vorhandene Körper; es findet sich als Oxyd theils in reiner Gestalt, theils mit anderen Metalloxyden verbunden, die meisten Steine constituirend. In kleiner Menge im Pflanzen-, in höchst geringer im Thier-Reiche.

Darstellung. 1. Man erhitzt Kalium in Fluorsiliciumgas, wäscht die entstandene braune Materie zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser aus, so lange dieses noch etwas aufnimmt, erhitzt das ungelöst bleibende, Wasserstoff und Kohle haltende Silicium in einem wenigstens bis zur Hälfte damit gefüllten und bedeckten Tiegel zuerst längere Zeit beinahe bis zum Glühen, wobei der Wasserstoff entwickelt wird und verbrennt, dann, nach abgehobenem Deckel, bis zum heftigen Glühen, zur Verbrennung der Kohle. Hierauf zieht man die durch das Glühen gebildete Kieselerde mit wässriger Flusssäure aus, wäscht mit Wasser und trocknet. BERZELIUS. — 2. Oder besser: Man schichtet feingepulvertes und durch Erhitzen weit über 100° von allem Wassergehalt befreites Fluor-Siliciumkalium oder Fluor-Siliciumnatrium in einer unten zugeschmolzenen Glas- oder Eisen-Röhre mit Kalium und erhitzt die Röhre über der Weingeistlampe. —

Auf 10 Th. Fluor-Siliciumkalium 8 bis 9 Th. Kalium; bei zuviel Kalium entsteht Siliciumkalium, welches sich völlig in Wasser löst. — So wie das Kalium schmilzt, mengt man es durch Umrühren mittelst eines Eisendraths mit der Fluorverbindung; hierauf erhitzt man stärker. Noch vor dem Glühen erfolgt die Reduction mit zischendem Laut und schwachem Feuer. Man zieht die erkaltete braune Masse wiederholt mit grofsen Mengen kalten Wassers aus, bis dieses nicht mehr alkalisch wird. Das erzeugte Siliciumkalium tritt hierbei unter Wasserstoffgasentwicklung Kali an das Wasser ab, während Wasserstoff-haltendes Silicium niederfällt; bei Anwendung kleiner Wassermengen bildet sich eine concentrirte Kalilauge, welche Silicium oxydirt und auflöst. — Hierauf kocht man, um das unzersetzte Fluor-Siliciumkalium zu entfernen, mit Wasser aus, und wäscht das Silicium so lange mit kochendem Wasser, bis dieses beim Abdampfen auf blankem Platin keinen Flecken mehr lässt (wozu einige *Tage und viel* Wasser erforderlich sind), und befreit dann das getrocknete Silicium, wie bei 1, vom Wasserstoff und von der Kieselerde. BERZELIUS. — 3. Man bläst die Mitte einer Glasröhre zu einer Kugel aus, bringt in diese Kalium, betröpfelt es mit etwas Chlorsilicium, bringt an das eine Ende der Röhre eine Chlorsilicium haltende Retorte an, erhitzt dieses bis zum Kochen und zugleich mittelst einer kleinen Weingeistlampe das Kalium, um durch Verdampfen des darauf befindlichen Chlorsiliciums die Luft auszutreiben. Sobald das Kalium trocken geworden ist, entzündet es sich im Chlorsiliciumdampf, den man reichlich hinzuströmen lässt. Zuletzt erhitzt man die Kugel bis zum Glühen. Nach dem Erkalten treibt man durch trockne Luft allen Chlorsiliciumdampf aus der Röhre und zieht aus der Masse das Chlorkalium durch Wasser aus, welches das Silicium zurücklässt. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 327).

H. DAVY's frühere Versuche scheinen kein reines Silicium geliefert zu haben. Noch viel weniger genügend sind die von CLARKE und MANTELL (*Gilb.* 62, 391 und *Ann. Phil.* 11, 310 u. 393). Allerdings wird die Kieselerde durch Glühen mit Kalium zersetzt, aber das, mit Kalium verbundene, Silicium löst sich gröfstentheils bei der Behandlung mit Wasser. BERZELIUS.

Eigenschaften. Dunkelbraunes Pulver (vor dem Glühen heller), ohne allen Glanz, selbst nach dem Streichen mit einem Polirstahl; stark schmutzend; sich stark an Glas hängend. Schwerer als Vitriolöl. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; nicht die Elektricität der hydroelektrischen Kette leitend. BERZELIUS. Dieses Verhalten des bis jetzt blofs im unzusammenhängenden Zustande untersuchten Siliciums gegen Elektricität spricht noch nicht gegen seine metallische Natur. Auch Alumium und Zirkonium isoliren; und nach WÖHLER selbst feinvertheiltes Eisen, wie es durch Glühen des kleesauren Eisenoxyduls oder durch mechanische Zertheilung erhalten wird. Eben so wenig entscheidet der, auch dem Zirkonium, mangelnde Metallglanz die Frage, ob das Silicium ein Metall ist, oder nicht, so lange man es nur als Pulver kennt. — In Hinsicht der chemischen Verhältnisse des Siliciums kommt einerseits allerdings seine Aehn-

lichkeit mit Boron in Betracht, andrerseits aber die mit den Erdmetallen und dem Titan.

Verbindungen des Siliciums.

Silicium und Sauerstoff.

Kieselerde, Kieselsäure. SiO^2. *)

Siliciumoxyd, glasachtige Erde, Silice. — Findet sich rein oder fast rein als *Bergkrystall, Quarz, Feuerstein, Chalcedon, Hornstein, Jaspis, Opal* u. s. w.

Bildung. Das durch allmäliges Erhitzen bis zum Weifsglühen vom Wasserstoff befreite und cohärenter gewordene Silicium ist in der Glühhitze in Luft und Sauerstoffgas unverbrennlich; vorher zeigt es sich brennbar. — Es verpufft mit den Hydraten des Kali's und Natrons schon bei ihrem Schmelzpuncte, unter lebhaftem Feuer und unter Entwicklung von Wasserstoffgas, welches dann verbrennt; auch mit Barythydrat zeigt es Erglühen; mit Kalkhydrat nur schwaches. — Es oxydirt sich unter lebhafter Feuerentwicklung beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali oder Natron, wobei die Masse unter Aufblähen Kohlenoxydgas entwickelt und sich durch abgeschiedene Kohle schwärzt. Je mehr das Silicium vorwaltet, desto leichtere Zersetzung, schon unter der Glühhitze, desto stärkere Feuerentwicklung, desto gröfsere Abscheidung von Kohle; bei vorwaltendem kohlensauren Alkali zeigt sich kein Feuer, und es wird keine Kohle, sondern blofs Kohlenoxyd abgeschieden. — Durch den Salpeter wird das Silicium erst in stärkerer Glühhitze, und zwar mit Heftigkeit, oxydirt. Schmelzt man daher Silicium mit Salpeter zusammen, so bewirkt der Zusatz von kohlensaurem Natron eine Verpuffung und Bildung einer schwarzen Masse, die dann allmälig weifs wird. — Chlorsaures Kali, auf glühendes Silicium geschüttet, bewirkt keine Oxydation. — Ein Gemisch aus wässriger Fluss- und Salpeter-Säure löst das Silicium rasch unter heftiger Stickoxyd-Entwicklung. — Schmelzender Borax, Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure, Salpetersäure, Salpeter-Salzsäure und wässriges Kali wirken nicht oxydirend auf das geglühte Silicium. Dagegen wird das ungeglühte von concentrirter Kalilauge und von wässriger Flusssäure gelöst. Berzelius.

Darstellung. 1. Ein kieselerdehaltendes Fossil, wie Quarz oder Feuerstein, wird gepulvert mit 3 Th. kohlensaurem

*) Betrachtet man die Kieselerde als SiO, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 7,5 und das der Kieselerde = 15,5; betrachtet man sie mit Berzelius als SiO^3, so beträgt das des Metalls 22,5, das der Erde 46,5; die Annahme, sie sei SiO^2, ist schon von Gaudin (*Ann. Chim. Phys* 52, 125) und vorzüglich von Kühn (*Stöchiometrie* 111) vorgezogen worden. Sie empfiehlt sich, wie das Folgende zeigen wird, durch die viel einfachern Formeln, welche sich für die künstlichen und natürlichen Verbindungen der Kieselerde ergeben. Für die Berechnung der letztern war mir die sorgfältige Zusammenstellung der Mineralanalysen in Rammelsberg's *Wörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie* von grofsem Nutzen.

Kali geschmolzen, in verdünnter Salzsäure aufgelöst, bis zum trocknen Pulver abgedampft, mit Salzsäure-haltendem Wasser ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen und geglüht. — Fuchs fällt aus der Kieselfeuchtigkeit die Kieselerde durch Salmiak, und wäscht sie gut mit Salzsäure und Wasser aus. — 2. Man leitet Fluorsiliciumgas in Wasser und wäscht und glüht die gefällte Kieselerde.

Eigenschaften. — a. *Krystallische Kieselerde.* Hierher gehört der Bergkrystall, Quarz, Amethyst, Kascholong, Eisenkiesel, Jaspis, Kieselschiefer, Hornstein (von welchen die letztern zum Theil Eisenoxyd, Alaunerde, Kalk, Bittererde, und Natron, wohl in Gestalt von kieselsauren Salzen beigemengt enthalten). Der Chalcedon und der Feuerstein sind nach Fuchs (*Pogg.* 31, 577) ein Gemenge von krystallisirter und amorpher Kieselerde; sie werden bei der Behandlung mit Kalilauge, welche die amorphe Kieselerde auszieht, undurchsichtig, dem Kascholong ähnlich. Krystallsystem 3 u. 3gliedrig; *Hauptform* stumpfes Rhomboeder; *Fig.* 141; aufserdem *Fig.* 131, 137, 138 u. a. Gestalten. $r^1 : r^5$ oder r^5 (*Fig.* 141) = 85° 36′; $r^5 : r^5$ = 94° 24′; $r^1 : r^2$ oder $r^2 : r^3$ (*Fig.* 131) = 133° 48′; $r : \sigma$ (*Fig.* 137) = 141° 40′ u. s. f. Wenig spaltbar nach den r-Flächen (*Fig.* 141). Hauy. Sehr hart, jedoch weicher als Diamant, Sapphir und Topas. Spec. Gew. des Bergkrystalls 2,652 bei 4° im luftleeren Raume. Le Royer u. Dumas.

Ueber die angebliche Bildung von Quarzkrystallen im carrarischen Marmor aus einer gallertartigen Flüssigkeit s. Ripetti (*Schw.* 53, 199). — Bergman sah aus wässriger saurer flusssaurer Kieselerde nach 2 Jahren Würfel (Rhomboeder?) anschiefsen, die jedoch minder hart waren, als Quarz. Siegling erhielt aus einer, 8 Jahre der Luft ausgesetzten, Kieselfeuchtigkeit 4seitige Pyramiden, die am Stahl Feuer gaben, nicht durch Säuren angreifbar. Ob diese Krystalle reine Kieselerde waren, ist unausgemacht. — Beim Ausbrechen der Hoheisenöfen findet sich häufig im Gestelle eine weifse Materie, die Vauquelin als Kieselerde erkannt hat; vielleicht durch Verbrennen reducirten Siliciums gebildet. Sie ist gewöhnlich sehr zartfaserig (theils concentrisch, theils büschelförmig), locker, zerreiblich, seidenglänzend, äufserlich von kugeliger Bildung; seltener ist sie erdig. s. Grignon (*Mémoires de Physique*), Vauquelin (*Ann. Chim.* 73, 102 und *Ann. Chim. Phys.* 31, 332), Koch (*über krystallinische Hüttenproducte, Götting.* 1822). Eine solche faserige Kieselerde, hat auch Herr Karl Stumm, neben metallischem Titan, im Hoheisenofen von Fischbach bei Saarbrücken entdeckt und mir mitgetheilt; ich fand sie in heifser Kalilauge, bis auf etwas Trübung, leicht löslich.

b. *Amorphe Kieselerde.* — Findet sich, öfters kleine Mengen von Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Alaunerde und Eisenoxyd, nebst 5 bis 10 Proc. Wasser haltend, als *Opal.* Der *Hyalith* ist reine Kieselerde mit 6,33 Proc. Wasser. Der Opal wurde als Kieselerdehydrat betrachtet; aber das Wasser scheint nur mechanisch zu adhäriren; denn seine Menge ist für SiO^2,HO und selbst für $2SiO^2,HO$ zu wenig und bei den verschiedenen Opalarten zu veränderlich; auch zeigt der Opal nach dem Glühen noch dasselbe Ansehen, und fast dieselbe Löslichkeit in Kalilauge. Mancher Opal hält krystallisirte Kieselerde beigemengt, welche nach dem Auflösen der amorphen in Kalilauge als Skelett bleibt. Fuchs. — Der Opal ist halbdurchsichtig oder durchscheinend, von einfacher Strahlenbrechung, wegen seiner Porosität nur von 2,09 spec. Gew. und viel weicher als Quarz. — Die künstlich dargestellte Kieselerde ist auch nach dem Glühen

amorph. Fuchs. Sie erscheint als ein weifses, rauh anzufühlendes, nicht an der Zunge hängendes geschmackloses Pulver, nach Kirwan von 2,66 spec. Gew. Chemisch unterscheidet sich die amorphe Kieselerde von der krystallisirten durch ihre leichte Verbindbarkeit mit fixen Alkalien auf nassem Wege. Fuchs. s. kieselsaures Kali, Natron und Kalk.

Die natürliche und die künstliche, die krystallische und die amorphe Kieselerde schmilzt in der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme oder im Knallgasgebläse zu einer klaren Glasperle. Marcet, Stromeyer Clarke. H. Davy schmelzte sie im Kreise einer starken Volta'schen Säule. — Die im Fluss begriffene Kieselerde lässt sich gleich Glas in Fäden ziehen. Tröpfelt man geschmolzenen Bergkrystall in Wasser, so erhärtet er zu einer wasserhellen, durchaus nicht rissigen Masse, besonders hart und zähe, so dass sie den Schlag mit dem Hammer aushält, ohne zu zerspringen; also ähnliche Härtung, wie beim Stahl. Gaudin (*J. Pharm.* 25, 392; auch *Ann. Pharm.* 31, 351). — Jeffreys (*N. Bibl. univ.* 29, 417; Ausz. *Ann. Pharm.* 39, 255) leitete Wasserdampf in einen grofsen Ofen, in welchem Thonwaare über den Schmelzpunct des Gusseisens erhitzt wurde. Hierbei verflüchtigten sich mit dem Wasserdampfe über 200 Pfund Kieselerde; einige Pfund derselben hatten sich an der Stelle, an welcher der Wasserdampf eintrat, in Form eines Schnees abgesetzt. Dieses Verhalten der Kieselerde, wenn es sich bestätigt, hat Aehnlichkeit mit dem der Boraxsäure, die für sich nicht verdampfbar ist, aber sich mit dem Dampfe des Wassers, Weingeistes u. s. w. verflüchtigt. — Alle Kieselerde ist geschmack- und geruch-los, und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Vor dem Löthrohr treibt die Kieselerde aus kohlensaurem Natron die Kohlensäure unter Aufbrausen aus, und liefert ein wasserhelles Glas; in Phosphorsalz ist sie fast gar nicht löslich.

	Berechnung.		Berzelius, im Mittel.	H. Rose.	Stromeyer.
Si	15	48,39	48,275	49,72	46
2 O	16	51,61	51,725	50,28	54
SiO^2	31	100,00	100,000	100,00	100

Zersetzungen. Durch Kalium in der Weifsglühhitze in kieselsaures Kali und in Silicium-Kalium; durch Kohle bei Gegenwart von Eisen, Kupfer oder Silber in der Weifsglühhitze in Kohlenoxyd und in Silicium-Eisen, -Kupfer oder -Silber; durch Flusssäure in Fluorsilicium und Wasser. Nicht durch andere Wasserstoffsäuren; nicht durch Schwefelkohlenstoff beim Glühen.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. Kieselerdehydrat. — Bildet sich beim Niederschlagen des wässrigen kieselsauren Kali's durch eine Säure oder durch Salmiak, oder beim Niederschlagen der in einer wässrigen Säure aufgelösten Kieselerde durch ein leicht auflösliches Alkali oder kohlensaures Alkali, oder beim theilweisen Abdampfen der salzsauren oder salpetersauren Kieselerdelösung, oder beim Zersetzen von Fluorsilicium durch Wasser. Durch Auswaschen des gallertartigen Niederschlags mit Salzsäure und dann mit Wasser lässt es sich reiner erhalten. — Es stellt sich bei seinem Entstehen, so lange es

noch von der wässrigen Flüssigkeit durchdrungen ist, als eine zusammenhängende durchsichtige Gallerte, *Kieselgallerte*, oder in gallertartigen Flocken dar; aber schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet, verliert es nicht blofs sein adhärirendes, sondern auch sein chemisch gebundenes Wasser, und wird zu einem weifsen Pulver von trockner Kieselerde.

β. *Wässrige Kieselerde.* — Viele Quellwasser enthalten Kieselerde gelöst. — Wasserfreie Kieselerde löst sich nicht im Wasser. — Das Kieselerdehydrat löst sich nach Kirwan in 1000 Wasser auf, besonders leicht, wenn es demselben im Moment seines Entstehens dargeboten wird. — Die durch Zersetzung des Fluorsiliciums mittelst Wassers erhaltene Kieselgallerte löst sich in gröfseren Mengen Wassers zu einer geschmacklosen, Lackmus nicht röthenden Flüssigkeit; dieselbe setzt beim Abdampfen die Kieselerde als ein weifses, *nicht krystallisches* Pulver ab. Diese befindet sich darin in einem besondern Zustande, da sie sich in Wasser wieder löst. War der wässrigen Kieselerde vor dem Abdampfen Schwefel- oder Salz-Säure zugefügt, so bleibt unlösliche Kieselerde. Berzelius (*Lehrb.* 2, 122). — Lässt man Fluorsiliciumgas durch krystallisirte Boraxsäure absorbiren, und entzieht die Fluss- und Borax-Säure durch einen grofsen Ueberschuss wässrigen Ammoniaks, so bleibt ein von diesen Säuren gänzlich befreites, sehr leicht in Wasser lösliches Kieselerdehydrat. Die wässrige Lösung desselben reagirt nicht auf Pflanzenfarben, und lässt beim Kochen keine Kieselerde fallen, welche jedoch beim Abdampfen zur Trockne als ein unauflösliches Pulver bleibt. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 14, 366).

b. Mit Säuren zu *Kieselerdesalzen.* Die Kieselerde zeigt unter allen leichten Metalloxyden am wenigsten basische Eigenschaften; die wässrigen Säuren, mit Ausnahme der Flusssäure, z. B. Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, lösen die trockne Kieselerde nicht; die gallertartige lösen sie nur sehr langsam und in geringer Menge; sie lösen am meisten, wenn man eine Verbindung der Kieselerde mit einem fixen Alkali, worin letzteres vorwaltet, mit einem Ueberschuss der sehr verdünnten Säure zusammenbringt, so dass die Erde im Moment ihrer Abscheidung vom Alkali eine zur Auflösung hinreichende Menge von Säure und Wasser vorfindet. Immer aber hält die Lösung auf 1 At. Erde mehrere Atome Säure, und diese ist durchaus nicht neutralisirt. Aus der Lösung schlagen Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron einen Theil der Erde als Gallerte nieder. Kohlensaurer Kalk bewirkt vorzüglich dann Fällung, wenn die Lösung erwärmt und nicht zu verdünnt ist, und die abgeschiedenen gallertartigen Klumpen lösen sich nicht in Säuren. Hält jedoch die Lösung zugleich eine andere, durch kohlensauren Kalk fällbare Basis, wie Alaunerde oder Eisenoxyd, so schlägt kohlensaurer Kalk eine Verbindung derselben mit der Kieselerde nieder, welche wieder völlig in Salzsäure löslich ist, und dann beim Abdampfen eine Gallerte liefert. v. Kobell (*Schw.* 60, 297). Dampft

man die Auflösung der Kieselerde in einer verdampfbaren Säure (mit Ausnahme der Flusssäure) ab, so entwickelt sie Säure und Wasser und lässt zuerst Kieselerdehydrat in Gestalt einer Gallerte; dann beim Abdampfen bis zur Trockne reine Kieselerde, die sich nach völligem Austrocknen in Wasser und Säuren unlöslich zeigt.

c. Mit stärkeren Salzbasen zu *kieselsauren Salzen, Silicates,* sofern die Kieselerde in diesen Verbindungen die Rolle einer schwachen Säure übernimmt. — Die Kieselerde zersetzt bei schwächerem Glühen die kohlensauren und bei heftigem selbst die schwefelsauren Alkalien. — Sehr viele kieselsaure Salze finden sich in der Natur und bilden einen grofsen Theil der Mineralien. Mehrere derselben lassen sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in derselben Krystallform künstlich nachbilden. Mitscherlich, Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355). Manche andere kieselsaure Salze sind blofs Kunstproducte, meistens durch Zusammenschmelzen erhalten. Beim Erkalten erstarren die einfachen kieselsauren Salze meistens krystallisch, nur nicht das kieselsaure Bleioxyd; die Doppelsalze dagegen schmelzen zähe und geben ein Glas. — Die Kieselsäure verbindet sich nach vorzüglich vielen Verhältnissen mit den Basen; am häufigsten kommen folgende vor: 1 At. Basis auf ½, 1, 2, 3 und 4 At. Säure. — Es gibt viele kieselsaure Doppelsalze, und zwar vorzüglich Verbindungen von kieselsaurer Alaunerde mit einem andern kieselsauren Salz. Feldspath. Es gibt auch viele gewässerte kieselsaure einfache und Doppel-Salze. Die Zeolitharten sind gewässerte Verbindungen der kieselsauren Alaunerde mit einer kieselsauren Basis der Kali- oder Magnesia-Reihe.

Die kieselsauren Salze sind um so leichter durch Säuren, wie Salzsäure, zersetzbar, je stärker die darin enthaltene Basis, je weniger die Kieselerde in der Verbindung vorherrscht und je wasserreicher dieselbe ist, daher manche wasserhaltende Fossilien, z. B. Zeolith, ihre Löslichkeit in Salzsäure durch Glühen verlieren. Hierbei zieht die Salzsäure entweder die Basis aus, unter Abscheidung der Kieselerde, je nach der Natur der Verbindung entweder in Gestalt von Pulver oder von Gallerte, oder sie löst auch diese, zum Theil, oder ganz, besonders bei gröfserer Verdünnung, und liefert dann beim Abdampfen eine Gallerte. — Schwefelsäure, mit wenig Wasser verdünnt, zersetzt bei längerer Digestion fast alle gepulverte kieselsaure Salze. — Alle kieselsaure Salze werden durch Schmelzen mit der 3- bis 5-fachen Menge von Kali- oder Natron-Hydrat, von kohlensaurem Kali oder Natron, oder von Baryt, Strontian, Kalk oder Bleioxyd in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löslich, sie werden *aufgeschlossen,* und die Lösung gibt beim Abdampfen erst eine Gallerte, dann einen trock-

nen Rückstand, dessen in erhitzter Salzsäure nicht löslicher Theil sich wie Kieselerde verhält. Andalusit, Cyanit, Staurolith und Zirkon bedürfen zum völligen Aufschliefsen durch kohlensaures Alkali einer starken Weifsglühhitze, und werden leichter durch Kalihydrat aufgeschlossen. — Aus natürlichen kieselsauren einfachen und Doppel-Salzen, welche Kali, Natron oder Lithon enthalten, scheidet Kalk, durch die sogenannte *nasse Cämentation*, das löslichere Alkali aus. Fuchs. — Entweder glüht man sie, mit Kalk gemengt, und behandelt sie dann mit Wasser. Oder bei mehreren, wie Nephelin, Leucit, Natrolith, Analcim und Chabasit, reicht es schon hin, sie für sich zu glühen, dann feingepulvert mit Kalkmilch zu kochen, oder längere Zeit in der Kälte damit hinzustellen. Auch Thonarten lassen auf diese Weise das wenige Kali oder Natron, das sie enthalten, in das Wasser übertreten; sind sie reich an kohlensaurem Kalk, so bedürfen sie nach dem Glühen blofs der Behandlung mit Wasser. Vulkanische Gebirgsarten, wie Klingstein, geben, auch ungeglüht, bei der Behandlung mit Kalkmilch das Kali oder Natron ab. Zierl (*J. techn. Chem.* 10, 280).

Die gepulverten kieselsauren Salze, mit kieselerdefreiem Flussspath und Vitriolöl in Platingefäfsen erwärmt, entwickeln Fluorsiliciumgas, welches, wenn das Gefäfs mit feuchtem Filz bedeckt ist, an diesen weifse Flocken von Kieselerdehydrat absetzt. — Dasselbe Gas entwickeln sie unter Erhitzung und Aufbrausen, wenn ihr Pulver mit starker Flusssäure übergossen wird. Der Rückstand, mit Schwefelsäure abgedampft, lässt die Basis des kieselsauren Salzes in Verbindung mit Schwefelsäure zurück. — Phosphorsalz vor dem Löthrohr entzieht den kieselsauren Salzen die Basis unter Abscheidung der Kieselsäure. Diese erscheint als eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse; *Kieselskelett;* bei Anwendung von weniger Phosphorsalz zieht sich die geschmolzene Masse in die aufgeschwollene Kieselsäure; bei mehr Fluss schwimmt diese in der Perle. Bei wenig Kieselerde ist das Glas während des Schmelzens klar und trübt sich beim Erkalten; bei noch weniger Kieselerde bleibt es klar. Berzelius. — Aus kohlensaurem Natron treiben die kieselsauren Salze vor dem Löthrohr die Kohlensäure unter Aufbrausen aus; die der löslicheren Alkalien und der meisten schweren Metalloxyde geben ein klares Glas; die der erdigen Alkalien und der Erden, je nach dem Verhältniss von Kieselerde und Säure, bald ein klares, bald ein trübes Glas. Hält die Kieselsäure wenigstens 2mal soviel Sauerstoff, als die Erde, so bleibt durch die Vermittlung der Kieselsäure die Erde im Glase gelöst, und es bleibt klar. Hält die Verbindung weniger Kieselsäure, so gibt sie mit weniger kohlensaurem Natron ein klares Glas; aber mit mehr ein trübes und mit noch mehr eine unschmelzbare Schlacke, sofern durch das Natron immer mehr Erde aus ihrer Verbindung mit der Kieselsäure abgeschieden wird. Berzelius. — Alle kieselsaure Salze sind in Wasser unauflöslich, mit Ausnahme des kieselsauren Kali's, Natrons (und Lithons?).

Silicium und Wasserstoff.

Wasserstoff-Silicium. — Wenn man Fluorsilicium durch Kalium zersetzt und die braune Masse mit Wasser auswäscht,

so tritt ein Theil des durch das überschüssige Kalium aus dem Wasser freigemachten Wasserstoffs an das Silicium und und erzeugt Wasserstoff-Silicium, welches durch Behandlung mit kalter wässriger Flusssäure frei von Kieselerde erhalten wird. Dasselbe verbrennt, wenn man es rasch bis zum Glühen erhitzt, mit großer Lebhaftigkeit. Noch lebhafteres Feuer zeigt es in Sauerstoffgas. Doch verbrennt in der Luft bloſs $^1/_3$, im Sauerstoffgas bloſs $^2/_3$ des Siliciums, weil das übrige von der erzeugten Kieselerde eingehüllt wird. Bei der Verbrennung entsteht immer etwas Wasser, auch nach dem Trocknen im Vacuum bei einer dem Glühpuncte nahen Hitze. Erhitzt man das Wasserstoffsilicium in einem bedeckten Tiegel, so zeigt sich beim Aufheben des Deckels eine schwache Flamme. Erwärmte Flusssäure und erwärmtes wässriges Kali lösen unter Wasserstoffgasentwicklung ein wenig Kieselerde auf. Durch sehr langsames Erhitzen in einem offenen Tiegel bis zum anfangenden Glühen, dann in einem bedeckten Tiegel bis zum Weiſsglühen treibt man den Wasserstoff aus, und der Rückstand ist reines, mit wenig erzeugter Kieselerde gemengtes, Silicium. BERZELIUS.

Silicium und Kohlenstoff.

Kohlenstoff-Silicium? — Reducirt man Silicium aus Fluor-Silicium-Kalium mit Kalium, nach WÖHLERS Weise (II, 5) bereitet und bloſs durch Umschmelzen, nicht durch Destillation, vom Kohlenstoff befreit, so erhält man ein Gemenge von Silicium und Kohlenstoffsilicium, dunkler, als reines Silicium. Dasselbe liefert beim Verbrennen ohne Gewichtsänderung kohlensaures Gas und ein Gemenge von Kieselerde und unverbranntem, Kohlenstoff-freien Silicium. BERZELIUS.

Silicium und Boron.

Schmelzende Boraxsäure löst keine oder nur höchst wenig Kieselerde.

Silicium und Phosphor.

Silicium in Phosphordampf geglüht, nimmt keinen Phosphor auf. BERZELIUS.

Silicium und Schwefel.

A. *Schwefel-Silicium.* — Man erhitzt Silicium in Schwefeldampf bis zum Glühen oder man leitet den Schwefeldampf über weiſsglühendes Silicium; die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung. — Das Schwefelsilicium ist weiſs, erdig, oder, wenn Silicium im unverbundenen Zustande beigemengt ist, dunkelgrau, schlackig. — Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft langsam zu schwefliger Säure und zu Kieselerde; in der Kälte bleibt es in getrockneter Luft unverändert; an gewöhnlicher, feuchter Luft stöſst es einen starken Geruch nach Hydrothion aus, und wird allmälig zu Kiesel-

erde; in Wasser zersetzt es sich augenblicklich in sich entwickelndes Hydrothion und sich auflösende Kieselerde; bei wenig Wasser erhält man eine so concentrirte Lösung der Kieselerde, dass sie nach einiger Verdunstung gelatinirt, und nach dem Eintrocknen eine durchsichtige rissige Masse von Kieselerde lässt. — Das Schwefelsilicium ist mit Schwefelkalium verbindbar. Berzelius.

B. *Schwefelsaure Kieselerde.* — Durch Uebersättigen des Kieselerde-Kali's mit sehr verdünnter Schwefelsäure als Auflösung darstellbar.

Silicium, in Ioddampf geglüht, nimmt kein Iod auf. Berzelius.

Silicium und Brom.

Brom-Silicium. — Man glüht in einem bedeckten Tiegel ein teigiges Gemenge von Kieselerde, Kienrufs, Zucker und Oel in dem Verhältnisse, dass die erzeugte Kohle wenigstens die Hälfte der Kieselerde beträgt, bringt die Masse in kleinen Stücken in ein Porcellanrohr, dessen eines Ende mit einer Brom-haltenden Retorte, das andere mit einem Vorstofs und einer mit Eis umgebenen tubulirten Vorlage verbunden ist, und leitet den Bromdampf allmälig durch das glühende Rohr. Das Kohlenoxydgas entweicht durch eine lange, fein ausgezogene Röhre im Tubus der Vorlage; das mit überschüssigem Brom gemischte Bromsilicium sammelt sich in der Vorlage. Man schüttelt dasselbe in einer Retorte mit Quecksilber, und destillirt es vom Bromquecksilber ab. — Farblose Flüssigkeit, viel schwerer als Vitriolöl; gefriert bei —12 bis —15°; siedet bei 148 bis 150°; verbreitet an der Luft dicke Nebel. Riecht scharf. Daneben zeigt sich ein ätherischer Geruch, welchen Serullas von etwas beigemischtem Bromkohlenstoff ableitet. — Wird durch Wasser schnell, unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Zersetzt sich unter Vitriolöl in einigen Tagen in Kieselerde und Brom. Verpufft heftig und unter Zerschmetterung der Glasröhre bei gelindem Erwärmen mit Kalium. Serullas (*J. Chim. med.* 8, 1; auch *Ann. Chim. Phys.* 8, 1; auch *Pogg.* 24, 341).

Silicium und Chlor.

A. *Chlor-Silicium.* — 1. Geglühtes, oder Wasserstoffhaltendes Silicium, in Chlorgas erhitzt, entzündet sich und brennt fort, bis es verschwunden ist, zu Chlorsiliciumdampf, der sich beim Erkälten verdichtet. Hielt das Chlor Luft beigemengt, so bleibt etwas Kieselerde. Berzelius. — 2. Man leitet über ein in der Porcellanröhre stark glühendes Gemenge von Kieselerde und Kohle trocknes Chlorgas. Oerstedt. (*Schema* 26). Hierzu ist stärkere Hitze nöthig, als sich einem Glasrohr mittelst der Argandschen Weingeistlampe ertheilen lässt. Wöhler. — Man hat die erhaltene gelbe Flüssigkeit durch Schütteln mit Quecksilber,

und Destilliren vom überschüssigen Chlor zu befreien. DUMAS. (*Ann. Chim. Phys.* 33, 267).

Wasserhelle Flüssigkeit, vom Aussehen des Aethers. DUMAS. Schwerer als Wasser, leichter als Vitriolöl; gefriert noch nicht bei —20°; siedet bei 50°. SERULLAS (*J. Chim. med.* 8, 3). Es verdampft an der Luft fast augenblicklich, mit weifsem Nebel, Kieselerde lassend. Es riecht erstickend, dem Cyan etwas ähnlich und röthet Lackmuspapier. BERZELIUS.

				Maafs.	Spec. Gew.
Si	15	17,48	Silic. Dampf?	1	1,0400
2 Cl	70,8	82,52	Chlorgas	2	4,9086
$SiCl^2$	85,8	100,00	Chlorsilic. Dampf	1	5,9486

Das Chlorsilicium schwimmt, auf Wasser geschüttet, zuerst auf dessen Oberfläche und löst sich dann zu salzsaurer Kieselerde auf, wobei, wenn das Wasser vorwaltet, nur wenig Kieselerde niederfällt, während sich bei gleichen Maafsen beider Flüssigkeiten sogleich eine aufgequollene Kieselgallerte erzeugt. BERZELIUS. Auch auf Vitriolöl zersetzt sich das Chlorsilicium in Kieselerde und Salzsäure. SERULLAS. Kalium, im Chlorsiliciumdampf erhitzt, verbrennt zu Chlorkalium und Silicium. BERZELIUS. Geschmolzenes Kalium, in tropfbares Chlorsilicium getröpfelt, bewirkt eine Verpuffung. Man kann Chlorsilicium über Kalium bis zum Kochen erhitzen, ohne Zersetzung, wohl weil der Siedpunct des Chlorsiliciums noch unter dem Schmelzpuncte des Kaliums liegt. SERULLAS.

B. *Salzsaure Kieselerde.* — Wird wie die schwefelsaure erhalten, oder durch Auflösen des Chlorsiliciums in Wasser. Im Verhältniss, als beim Abdampfen dieser Lösung die Säure entweicht, scheidet sich die Kieselerde als eine Gallerte ab.

Silicium und Fluor.

A. *Fluorsilicium.* — *Fluorsiliciumgas, Fluorkiesel, Fluorkieselgas, flussspathsaures Gas, flussaures Gas, kieselflusssaures Gas, Flussäure-kieselerdegas, Gas acide fluorique, Gas fluorique silicé.* — Bildet sich beim Zusammenbringen der Flusssäure mit Kieselerde oder einem Kieselerde-haltigen Körper, wie Glas. Wasserfreie Flusssäure erhitzt sich auf Glas und entwickelt unter Sieden Fluorsiliciumgas. — Auf dieser Bildung von Fluorsilicium, wenn verdünnte Flusssäure oder Flusssäuredampf auf Glas wirkt, beruht das *Aetzen in Glas.*

Darstellung. Flussspathpulver, mit gepulvertem Glas oder Sand gemengt, wird mit Vitriolöl in einem Gasentwicklungsapparate gelinde erhitzt; das Gas wird über Quecksilber in durch Erhitzen getrockneten Gläsern aufgefangen. Sind die Gefäfse mit einem Hauch von Feuchtigkeit bedeckt, so überziehen sie sich unter Trübung mit Kieselerde, die sich nicht mehr fortschaffen lässt. BERZELIUS.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. (I, 249). Riecht eigenthümlich stechend und erstickend, dem salzsauren Gase ähnlich; röthet nach J. Davy selbst sorgfältig getrocknetes Lackmuspapier; macht an der Luft weifse Nebel. Nicht brennbar; unterhält nicht das Verbrennen der Kerze oder des Holzes.

				Maafs.	Spec. Gew.
Si	15	28,63	Silic. Dampf?	1	1,0400
2 F	37,4	71,37	Fluorgas?	2	2,5928
SiF^3	52,4	100,00	Fluorsilic. Gas	1	3,6328

Oder:			J. Davy.	Berzelius.
SiO^2	31	59,16	61,4	59,1 bis 58,976
2(F—O)	21,4	40,84	38,6	40,9 „ 41,024
SiF^2	52,4	11,0	100,0	100,0 „ 100,000

Unter F—O ist hypothetisch trockne Flusssäure zu verstehen.

Zersetzungen. 1. Wasser absorbirt das Gas in grofser Menge, und zersetzt es dabei in Kieselerde, von der sich ⅓ als Hydrat in weifsen voluminosen Flocken, welche die Flüssigkeit bald in einen dicken, durchscheinenden, gallertartigen, an der Luft rauchenden Brei verwandeln, niederschlägt, und in, im Wasser aufgelöst bleibende, dreifach-flusssaure Kieselerde. Berzelius. ($3SiF^2 + 6HO = 2SiO^2,3HF) + SiO^2$). Das Wasser absorbirt die ersten Mengen Fluorsiliciumgas schnell, dann, wenn es durch das abgeschiedene Kieselerdehydrat dick geworden ist, langsam. In 24 Stunden nehmen 100 Th. Wasser, mit überschüssigem Fluorsiliciumgas in Berührung, 140,6 Th. auf. Berzelius. 100 : 140,6 = 108 : 151,8; 108 sind 12 At. Wasser; 151,8 sind beinahe 3 At. Fluorsilicium; hiernach zersetzen sich 3 At. Fluorsilicium mit 6 At. Wasser und 6 andere At. Wasser bleiben theils mit der Kieselerde zu Hydrat, theils mit der dreifach flusssauren Kieselerde verbunden, ohne noch weiter auf Fluorsilicium einzuwirken. Vielleicht ist das gallertartige Gemenge: $2(HO,HF + SiO^2,2HF + Aq) + SiO^2, 2HO$. — Nach J. Davy absorbirt 1 Maafs Wasser 265 Maafs Fluorsiliciumgas; dies gibt auf 108 Th. Wasser 134 Th. Fluorsilicium. — Das sich ausscheidende Kieselerdehydrat ist etwas in Wasser löslich; daher beträgt die Kieselerde nach dem Auswaschen, statt ⅓, nur ungefähr ¼ von der aus dem Fluorsilicium im Ganzen erzeugten Kieselerde. Nach gutem Auswaschen ist sie völlig frei von Fluor. Die von dem Kieselerdehydrat ohne alles Auswaschen abfiltrirte saure Flüssigkeit, mit Kali gesättigt, liefert blofs Fluorsilicium-Kalium; ist ihr dagegen das Waschwasser beigemischt, welches etwas von dem gefällten Kieselerdehydrat gelöst hat, so gelatinirt die Flüssigkeit nach der Sättigung mit Kali beim Abdampfen durch die überschüssige Kieselerde. Berzelius. — Bringt man mit Fluorsilicium gesättigtes Wasser mit salzsaurem Gase zusammen, so verwandelt sich die Gallerte unter Absorption desselben, Verschwinden der Kieselerde und Entwicklung von Fluorsiliciumgas in wässrige Salzsäure. J. Davy.

2. Krystallisirte (nicht die trockne) Boraxsäure absorbirt das Fluorsiliciumgas langsam unter Aufschwellen zu einem weifsen, nicht rauchenden Pulver. Hierbei nehmen 100 Th. (2 At.) krystallisirte Boraxsäure 129,02 Th. (3 At.) Fluorsilicium auf. Berzelius. ($2(BO^3,3HO) + 3SiF^2$

$= 2(BO^3,3HF) + 3SiO^2$); hiernach könnten sich 2 At. dreifach flusssaure Boraxsäure und 3 At. Kieselerde bilden. — Das Pulver nimmt anfangs das Wasser nicht an, tritt dann an dasselbe unter schwacher Wärmeentwicklung dreifach flusssaure Boraxsäure ab, während Kieselerdehydrat zurückbleibt. Jedoch löst sich ungefähr $^1/_4$ der Kieselerde auf, durch Ammoniak und andere Basen fällbar, und die ungelöste Kieselerde entwickelt beim Glühen stechende Dämpfe, ist also wohl ein anderes Doppelsalz mit Ueberschuss an Kieselerde. BERZELIUS.

3. Wässrige salzfähige Basen schlagen entweder, gleich dem Wasser, nur $^1/_3$ der Kieselerde nieder, und bilden Fluorsiliciummetall, wie das Kali, oder sie fällen alle Kieselerde, und bilden einfache Fluormetalle, wie das Natron.

4. Mehrere trockne Alkalien, Erden und schwere Metalloxyde absorbiren das Fluorsiliciumgas unter Wärme- und zum Theil Feuerentwicklung, wie es scheint, ein Gemisch von Kieselerde und Fluormetall erzeugend. — Gebrannter Kalk erglüht im Gase durch die ganze Masse (bei Gegenwart von Feuchtigkeit ist Erhitzung zur Einleitung der Verbindung nöthig; auch Beimengung von kohlensaurem Kalk hindert die Wirkung); es entsteht, ohne Sauerstoffgasentwicklung, eine geschmacklose, nicht in Wasser lösliche Masse, welche vor dem Löthrohr unter bläulich weifsem Phosphoresciren zu einer trocknen glasritzenden Masse zusammenbackt, durch Salzsäure langsam in sich lösendes Fluorcalcium und zurückbleibende gallertartige Kieselerde zersetzt wird, und mit Vitriolöl durch Entwicklung von Fluorsilicium heftig aufbraust und 123,7 Procent Gyps liefert. Hiernach hält diese Masse 2 At. Kalk auf 1 At. Fluorsilicium. J. DAVY. [Oder 2 At. Fluorcalcium auf 1 At. Kieselerde: $2CaO + SiF^2 = 2CaF + SiO^2$; für DAVY's Ansicht spricht der Umstand, dass die Kieselerde bei der Behandlung mit Salzsäure als Hydrat bleibt; doch ist dies auch aus der Annahme erklärlich, dass die Kieselerde mit dem Fluor-Calcium chemisch verbunden ist]. — Auch Baryt und Alaunerde nehmen Fluorsiliciumgas auf, doch in geringerer Menge, und entwickeln es dann wieder mit Vitriolöl. — Bittererde absorbirt es ebenfalls, ohne Erglühen, und bildet eine vor dem Löthrohr unschmelzbare, nicht in Wasser lösliche Masse, die sich gegen Salz- und Schwefel-Säure wie die Calciumverbindung verhält. — Auch Mangan-, Antimon-, Quecksilber- und Eisen-Oxyd absorbiren etwas Gas, letzteres am meisten; durch Vitriolöl auszutreiben. J. DAVY. — Fluorsiliciumgas, über erhitzten Baryt geleitet, wird rasch unter Feuerentwicklung verschluckt, im Verhältniss von 85,62 Th. (4 At.) Baryt auf 14,38 Th. (1 At.) Fluorsilicium. DUMAS. [$4BaO + SiF^2 = 2BaO,SiO^2 + 2BaF$; hiernach würde ein Gemenge von 1 At. halb-kieselsaurem Baryt und 2 At. Fluorbaryum entstehen]. — Trockne kohlensaure Alkalien und boraxsaure Salze wirken in der Kälte auf das Fluorsiliciumgas nicht ein. BERZELIUS.

5. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur wenig auf das Fluorsiliciumgas ein; darin bis zum Schmelzen erhitzt, schwärzt es sich, verbrennt dann mit dunkelrother Flamme, absorbirt so viel Maafse von diesem Gase, als es mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt, und bildet eine dunkelbraune, spröde Masse. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Das Kalium wird beim Erhitzen erst weifs, dann dunkler, dann schwarz und entzündet sich gleich darauf. Die gebil-

dete harte, porose Masse ist ein Gemenge von Fluorkalium, Fluor-Siliciumkalium und Silicium-Kalium. Wasser löst aus der Masse unter heftiger Wasserstoffgasentwicklung Kali, Fluorkalium, dann beim Auskochen Fluorsilicium-Kalium auf, und lässt Wasserstoff-haltendes Silicium nebst Kieselerde. Berzelius. Aehnlich wirkt das Natrium. Gay-Lussac u. Thénard. — 6. Leitet man das Gas durch einen weifsglühenden, mit Eisenspänen gefüllten, Flintenlauf, so wird nur wenig absorbirt, und das Eisen ist mit einer dünnen Lage von Silicium und von Fluoreisen bedeckt, welche die weitere Einwirkung hindert. Löst man das Fluoreisen in Wasser, so bleibt eine dünne Schicht Silicium. Berzelius. — Nicht zersetzend auf das Fluorsiliciumgas wirken: Wasserstoffgas im Sonnenlichte; Kohle, darin geglüht; Phosphor, Schwefel oder Iod, darin sublimirt; Chlorcalcium, darin geglüht; chlorsaures Kali oder Zink, darin geschmolzen. J. Davy.

Verbindungen. a. Mit Stickoxyd und den Sauerstoffsäuren des Stickstoffs. — b. Mit Ammoniak.

c. Mit andern Fluormetallen zu *Fluor-Siliciummetallen* oder *Kiesel-Fluormetallen*. Man erhält dieselben: 1. indem man ein reines, oder gewässertes oder kohlensaures Metalloxyd, oder bei Zink und Eisen auch das Metall, in dreifach-flusssaurer Kieselerde löst, bis diese beinahe gesättigt ist, und, wofern die Verbindung nicht unauflöslich ist, sie durch Abdampfen in Platingefäfsen vom Wasser scheidet. Tritt hierbei von überschüssiger Kieselerde Gelatiniren ein, so fügt man wenig Flusssäure hinzu, die sich bei weiterem Abdampfen mit der Kieselerde als Fluorsilicium verflüchtigt. — 2. Man bringt das Fluorsilicium mit einem andern trocknen oder gelösten Fluormetall, welches das Gas leicht absorbirt, oder mit einem angefeuchteten reinen oder kohlensauren Metalloxyd in Berührung, welches einen Theil des Siliciums als Kieselerde abscheidet. — In diesen zusammengesetzten Fluormetallen ist immer 1 At. Fluorsilicium mit 1 At. des andern Fluormetalls vereinigt. — Digerirt man daher zweifach-flusssaures Natron mit Kieselerde, so verwandelt sich die saure Reaction der Flüssigkeit in eine alkalische; denn es entsteht neben Fluor-Siliciumnatrium, welches niederfällt, einfach-flusssaures Natron, welches alkalisch reagirt. Berzelius. $2(NaO,2HF) + SiO^2 = NaF,SiF^2 + NaO,HF + 3HO$. — Die Fluorsiliciummetalle röthen Lackmus, und schmecken meistens säuerlich bitter. — Sie verlieren bei fortgesetztem Glühen alles Fluorsilicium, während das andere Fluormetall zurückbleibt. Halten sie Wasser, so erhebt sich neben dem sich entwickelnden Fluorsiliciumgas ein weifses, aus sehr feinen Tropfen bestehendes, durch Hitze von einem Ort zum andern zu jagendes, Sublimat, welches concentrirte *zweifach-flusssaure Kieselerde* zu sein scheint, und bei Zutritt der, Feuchtigkeit haltenden, Luft Kieselerde absetzt. — Beim Glühen mit Kalium zersetzen sich wenigstens mehrere in Silicium und Fluorkalium, während das mit dem Fluorsili-

cium verbunden gewesene andere Fluormetall entweder unzersetzt bleibt oder auch sein Fluor an das Kalium abtritt. Dem Kalium ähnlich wirkt in der Glühhitze das Eisen. Berzelius. — Mit Vitriolöl entwickeln die Fluorsilicium-Metalle zuerst unter Aufbrausen Fluorsiliciumgas, dann bei einer Hitze, die bei der Calcium- und Baryum-Verbindung über 100° steigen muss, wasserfreie Flusssäure. Salz- und Salpeter-Säure treiben die Kieselflusssäure nur theilweise aus. Umgekehrt werden salpetersaure und salzsaure Salze durch Kieselflusssäure mit Ausnahme der Kalisalze nur unvollkommen zersetzt. Ueberschüssige Flusssäure wirkt nicht zersetzend, sondern geht beim Erhitzen unverändert über. Ein Alkali, zu der wässrigen Lösung eines Fluorsilicium-Metalls gefügt, zersetzt beim Kochen das Fluorsilicium der Verbindung durch Aufnahme des Fluors und Fällung von Kieselerde. [z. B. $NaF,SiF^2 + 2NaO = 3NaF + SiO^2$; oder wenn man annimmt, dass die Fluorsilicium-Metalle sich mit Wasser in flusssaure Kieselerdesalze verwandeln: $(NaO,HF + SiO^2,2HF) + 2NaO = 3(NaO,HF) + SiO^2$]. Die Kieselerde fällt bei den Salzen der leichter löslichen Alkalien für sich nieder; bei denen der erdigen Alkalien: mit Fluor-Baryum, -Strontium oder -Calcium gemengt; bei den Salzen der Erden und schweren Metalloxyde, sofern diesen durch das fällende Alkali ebenfalls die Flusssäure entzogen wird: in chemischer Verbindung mit diesen, als einfach kieselsaures Salz. [z. B. $MgF,SiF^2 + 3NaO = MgO,SiO^2 + 3NaF$; oder: $(MgO,HF + SiO^2,2HF) + 3NaO = MgO,SiO^2 + 3(NaO,HF)$]. Selbst wenn das fällende Alkali Ammoniak und die neben der Kieselerde vorhandene Basis des Doppelsalzes darin löslich ist, so fällt mit der Kieselerde eine bestimmte Menge dieser Basis nieder. Berzelius. Auch kohlensaure Alkalien zersetzen beim Kochen Fluorsilicium-Metalle unter Aufbrausen. Berzelius. H. Rose.

Gewässerte Fluorsilicium-Metalle oder *flusssaure Kieselerdesalze.* — Die meisten Fluorsilicium-Metalle sind leicht in Wasser löslich, nur die des Kali's, Natrons, Lithons, Baryts, Kalkes und der Yttererde schwierig. Berzelius. Die Lösung liefert häufig Wasser-haltende Krystalle. Mehrere von diesen verlieren ihr Wasser an der Luft durch Verwittern, alle durch Erhitzen.

B. *Dreifach flusssaure Kieselerde.* — *Kieselflusssäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, kieselhaltige Flussspathsäure, Acide fluorique soussilicé.* — Nur in Verbindung mit Wasser bekannt. — Bildet sich bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser (II, 348), und beim Auflösen von Kieselerde in verdünnter Flusssäure. — *Darstellung.* Man bringt in eine Glasretorte ein getrocknetes inniges Gemenge von 4 Th. Flussspath und 2 bis 3 Th. Quarzsand oder Glasstaub, giefst hierzu 5 Th. Vitriolöl, mengt das Ganze, welches höchstens die Hälfte der Retorte einnehmen darf, durch Schütteln vollständig, erhitzt es sehr langsam im Sandbade, zuletzt bei-

nahe bis zum Glühen, und leitet das sich entwickelnde Fluorsiliciumgas zu Wasser. — Da sich eine enge Röhre, durch welche das Gas ins Wasser geleitet wird, gleich durch Kieselerde verstopfen würde, so verfährt man nach einer der 4 folgenden Weisen: a. Man verbindet den Retortenhals mit einer knieförmig gebogenen Röhre, deren unteres Ende in Quecksilber taucht. THÉNARD. Man hat zu verhüten, dass kein Wasser in die Röhre über das Quecksilber gelangt; daher muss auch das Gemenge von Flussspath und Sand in der Hitze getrocknet sein, und das Vitriolöl darf auf 1 At. Schwefelsäure nicht mehr als 1 At. Wasser halten. — b. Man passt in den Retortenhals mittelst Kork eine weite und sehr kurze, einfach gebogene Röhre, befestigt an ihr unteres Ende die engere Oeffnung eines abgesprengten Vorlagenhalses, während seine weitere fast auf den Boden eines, zu $^1/_4$ mit Wasser gefüllten, Steinguttopfes taucht. GM. — c. Man verbindet den Retortenhals mit einer gebogenen Röhre, welche in eine zu $^1/_4$ mit Wasser gefüllte grofse Flasche leitet, ohne in dieses zu tauchen, und befördert die Absorption durch öfteres Schütteln. BERZELIUS. — d. Man steckt den langen Hals der Retorte in eine nur theilweise mit Wasser gefüllte langhalsige Vorlage, die man öfters schüttelt, um die Wände feucht zu erhalten. Es entweicht kein Gas und die Kieselerde scheidet sich als schwere Rinde ab, von der die Flüssigkeit leicht abzufiltriren ist. MAUS (*Pogg.* 11, 86). — Man bringt das Gemenge von wässriger Säure und Kieselgallerte auf reines Leinen und presst aus. Wenn man die Kieselerde mit Wasser auswäscht, erhält man noch mehr Kieselflusssäure, jedoch mit überschüssiger Kieselerde, da das Wasser einen Theil des Kieselerdehydrats löst. BERZELIUS — 2. Auch kann man in, mit 2 bis 3 Th. Wasser verdünnte, künstlich erkältete Flusssäure Bergkrystallpulver bis zur Sättigung werfen, und die Flüssigkeit vom Ungelöstgebliebenen abgiefsen. Die Lösung erfolgt anfangs ruhig, zuletzt entwickelt sich bei überschüssigem Bergkrystall und concentrirter Säure Fluorsiliciumgas. BERZELIUS. — Die erhaltene Säure lässt sich in Glasgefäfsen aufbewahren J. DAVY, BERZELIUS.

Die Kieselflusssäure schmeckt sehr sauer, der wässrigen Salzsäure ähnlich; reizt die Haut wie die Salzsäure; röthet stark Lackmus.

Berechnung a.			Berechnung b.			Berechnung c.		
HF	19,7	27,32	SiO^2	31	34,41	HO,HF	28,7	28,96
SiF^2	52,4	72,68	3 HF	59,1	65,59	SiO^2,2HF	70,4	71,04
HF,SiF^2	72,1	100,00	SiO^2,3HF	90,1	100,00	HO,HF,SiO^2,2HF	99,1	100,00

Nach der Berechnung a wäre die Kieselflusssäure zu betrachten als ein Fluorsiliciummetall, in welchem das 1 At. Metall durch 1 At. Wasserstoff vertreten ist; nach der Berechnung b als dreifach flusssaure Kieselerde; nach der Berechnung c entspräche sie einem gewässerten Fluorsiliciummetall, wenn man annimmt, dasselbe gebe mit Wasser flusssaures Kieselerde-Metalloxyd (z. B. KF,SiF^2 + 3HO = KO,HF + SiO^2, 2 HF); alsdann ist in der Kieselflusssäure das Metalloxyd (KO) durch HO vertreten. Aber in solchen wasserfreien Zuständen, wie sie bei Berechnung a, b und c angenommen sind, lässt sich die Kieselflusssäure nicht erhalten. Die möglichst concentrirte hält nach BERZELIUS noch 3 At. Wasser mehr, als bei Berechnung c, = HO,HF + SiO^2, 2 HF + 3 Aq.

Die Kieselflusssäure verdampft schon bei 40° allmälig, ohne einen Rückstand zu lassen; verdampft sie auf Glas,

so greift sie dieses an; denn es entweicht zuerst Fluorsilicium, und der Rückstand wird immer reicher an Flusssäure und verdampft endlich ebenfalls. Daher greift die Säure beim Verdunsten das Glas an, dagegen nicht beim Aufbewahren in verschlossenen Glasgefäfsen. Auch unter der Glocke der Luftpumpe über Vitriolöl verdunstet, greift sie die Glocke an, weil nach der Entwicklung von Fluorsiliciumgas eine Flusssäure-reichere Verbindung verdunstet. BERZELIUS. — Boraxsäure bildet mit der Flüssigkeit, unter Niederschlagung der Kieselerde, dreifach flusssaure Boraxsäure. J. DAVY. ($SiO^2,3HF + BO^3 = BO^3,3HF + SiO^2$). — Vitriolöl oder salzsaures Gas entwickelt durch Wasserentziehung Fluorsiliciumgas. J. DAVY. — Ueberschüssiges Ammoniak und Natron (so wie die meisten übrigen Salzbasen, BERZELIUS) bilden mit ihr ein flusssaures Salz unter Fällung aller Kieselerde. J. DAVY. — Die Salze des Ammoniaks, Kali's und Natrons geben damit einen durchsichtigen, gallertartigen, anfangs kaum bemerklichen Niederschlag; die des Baryts einen weifsen, krystallischen, nach einigen Augenblicken zu erkennenden. Auch aus vielen andern Salzen fällt die Kieselflusssäure Fluorsiliciummetall. BERZELIUS.

Die concentrirte Kieselflusssäure zieht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft so lange Feuchtigkeit an, bis sie auf einen gewissen Grad von Verdünnung kommt; die sehr verdünnte lässt an der Luft so lange Wasser verdunsten, bis sie auf denselben Grad zurückgeht. BERZELIUS.

Silicium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Kieselerde.* — Wie die salzsaure.

B. *Kieselerde-Ammoniak.* — Wässriges reines Ammoniak löst ziemlich viel frisch gefällte Kieselerde auf, kohlensaures nur sehr wenig. KARSTEN (*Pogg.* 6, 357).

C. *Chlorsilicium-Ammoniak.* — Man sättigt Chlorsilicium mit trocknem Ammoniakgas. — Weifse Masse, der Wirkung des Feuers widerstehend, durch Wasser zersetzbar. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 319). [$3NH^3,SiCl^2 + 2HO = 2(NH^3,HCl) + SiO^2 + NH^3$].

			PERSOZ.
$3NH^3$	51	37,28	37,559
$SiCl^2$	85,8	62,72	62,441
$3NH^3,SiCl^2$	136,8	100,00	100,000

D. Das *Fluorsilicium* ist mit *Stickoxyd, salpetriger, Untersalpeter-* und *Salpeter-Säure* verbindbar. Einfach-gewässerte Salpetersäure (HO,NO^5) absorbirt das Fluorsiliciumgas reichlich und bildet eine rauchende Flüssigkeit, aus welcher weder Wasser noch Alkalien Kieselerde fällen. KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* 77, 116; auch *Ann. Pharm.* 39, 319).

E. *Fluorsilicium-Ammoniak.* — 1 Maafs Fluorsiliciumgas verdichtet sich, bei welchem Verhältnisse auch die 2

Gase gemengt werden, mit 2 Maafsen Ammoniakgas zu einem weifsen, ohne Zersetzung verflüchtigbaren Pulver. Auch kohlensaures Ammoniak wird in der Temperatur, bei der es sich sublimirt, durch Fluorsilicium zersetzt. — Das Pulver wird durch salzsaures Gas in Salmiak und Fluorsiliciumgas zersetzt. Es löst sich in Wasser unter Fällung von ¼ der Kieselerde zu flusssaurem Kieselerde-Ammoniak. J. Davy. — [$2(NH^3,SiF^2) + 4HO = (NH^3,HF + SiO^2,2HF) + NH^3,HF + SiO^2$; hiernach sollte die Hälfte der Kieselerde ausgeschieden werden, und die Flüssigkeit müsste aufser 1 At. flusssaurem Kieselerde-Ammoniak noch 1 At. flusssaures Ammoniak halten.]

			J. Davy.
NH^3	17	24,49	24,5
SiF^2	52,4	75,51	75,5
NH^3,SiF^2	69,4	100,00	100,0

F. *Fluorsilicium-flusssaures Ammoniak* und *flusssaures Kieselerde-Ammoniak.* — 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Salmiak mit Fluor-Siliciumkalium oder mit Fluor-Siliciumnatrium in einem Glase bis zur Sublimation der Verbindung. Berzelius. — 2. Man neutralisirt dreifach-flusssaure Kieselerde mit verdünntem Ammoniak. Beim Neutralisiren der Kieselflusssäure mit Ammoniak fällt ein wenig Kieselerde nieder, und die noch in Krystallform bleibende Mutterlauge hält reine Flusssäure oder zweifach-flusssaures Ammoniak. Ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, er würde die Kieselerde noch vollständiger fällen. Berzelius. — Das Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit in wasserhaltigen, grofsen, kurzen, glänzenden, durchsichtigen, 4seitigen, J. Davy, 6seitigen, Berzelius, Säulen. Verknistert beim Erhitzen schwach, und lässt sich, ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung, zu einer zusammenhängenden krystallischen Masse sublimiren. Berzelius. Schmeckt sehr salzig, röthet Lackmus. J. Davy.

Fluorsiliciumammonium.			Flusssaures Kieselerde-Ammoniak.		
NH^3,HF	36,7	41,19	NH^3,HF	36,7	34,27
SiF^2	52,4	58,81	$SiO^2,2HF$	70,4	65,73
$NH^3,HF + SiF^2$	89,1	100,00	$NH^3,HF+SiO^2,2HF$	107,1	100,00

Der Wassergehalt der krystallisirten Verbindung ist noch nicht durch Versuche ermittelt.

Die Auflösung des Salzes, in gläsernen Gefäfsen eingekocht, löst Kieselerde aus ihnen auf, die beim Verdünnen mit Wasser wieder niederfällt. J. Davy. — Schwefelsäure entwickelt daraus Fluorsiliciumgas und Flusssäure; salzsaures Gas wirkt weniger ein, concentrirte Salzsäure gar nicht. J. Davy. — Kali bildet, unter Entwicklung von Ammoniak, Fluor-Siliciumkalium, ohne Kieselerde zu fällen; Natron wirkt nach J. Davy dem Kali ähnlich, nach Gay-Lussac u. Thénard fällt es alle Erde; Ammoniak schlägt alle Kieselerde nieder, flusssaures Ammoniak bildend. J. Davy. Nach Gay-Lussac u. Thénard und nach Berze-

LIUS bleibt hierbei etwas Kieselerde in der wässrigen Flüssigkeit gelöst. — Das Salz ist leicht in Wasser auflöslich, zerfliefst aber nicht an der Luft. J. DAVY, BERZELIUS.

Silicium und Kalium.

A. *Silicium-Kalium.* — Beide Stoffe vereinigen sich in der Hitze ohne merkliche Feuerentwicklung. Die Verbindung ist bei gröfserem Gehalt an Kalium dunkelgraubraun und völlig in Wasser, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu kieselsaurem Kali löslich; die weniger Kalium haltende Verbindung, welche bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Kalium, so wie durch starkes Glühen der kaliumreicheren Verbindung erhalten wird, lässt bei der Behandlung mit Wasser Silicium ungelöst. BERZELIUS. Leitet man den Dampf des Kaliums über glühende Kieselerde, so entsteht kieselsaures Kali und Silicium-Kalium, welches sich völlig in Wasser löst. Verjagt man jedoch zuvor das meiste Kalium durch heftiges Glühen, so bleibt bei der Behandlung der glasigen Masse mit Wasser, dann mit Flusssäure, etwas Silicium. BERZELIUS.

B. *Kieselsaures Kali.* — a. *Einfach.* — Kieselerde, mit überschüssigem kohlensauren Kali geschmolzen, treibt so viel Kohlensaure aus, dass der Sauerstoffgehalt derselben dem der Kieselerde gleich ist. H. ROSE (*Gilb.* 73, 84). Also treibt 1 At. SiO^2 1 At. CO^2 aus. Man schmelzt 31 Th. Kieselerde mit 69,2 Th. kohlensaurem Kali zusammen (= 1 Th. : 2¼ Th.). — Wasserhelles Glas, an der Luft zerfliefsend.

KO	47,2	60,36
SiO^2	31	39,64
KO,SiO^2	78,2	100,00

BERZELIUS schmelzte 1 Th. Kieselerde mit 4 Th. Kalihydrat zusammen, kühlte langsam ab, bis die Masse zur Hälfte erstarrt war, und goss das Uebrige ab. Hier blieben perlglänzende Krystalle von kieselsaurem Kali; doch ist die Zusammensetzung nicht angegeben.

b. *Wässriges.* — *Kieselfeuchtigkeit, Liquor Silicum.* — 1. Durch Auflösen der geschmolzenen Verbindung in Wasser. — 2. Durch Auflösen der Kieselerde in Kalilauge. Die frisch gefällte, nicht geglühte, Kieselerde löst sich schon in kaltem wässrigen Kali, unter Wärmeentwicklung; auch nach starkem Glühen löst sich die künstliche Kieselerde völlig, aber langsam in kalter, schnell in kochender Kalilauge. Wie die gefällte Kieselerde, verhalten sich die Opalarten, von welchen der Hyalith sich am langsamsten in kalter Lauge löst. Selbst sehr fein gepulverter Quarz löst sich gar nicht in kalter Kalilauge, nur äufserst langsam und schwierig in kochender. FUCHS (*Schw.* 24, 378; 67, 418). Bei dreimaligem Einkochen des gepulverten Bergkrystalls mit Kalilauge [wohl bis Kalihydrat bleibt], erfolgt Auflösung. LOWITZ (*Crell Ann.* 1799, 2, 375). Auch Glas löst sich verschieden leicht in erhitzter Kalilauge zu einer ähnlichen Flüssigkeit.

Die Kieselfeuchtigkeit ist wasserhell (zufällig durch kieselsauren Kalk u. s. w. getrübt), schmeckt und reagirt stark alkalisch und wirkt ätzend. — Säuren entziehen ihr das Kali. Eine unzureichende Menge Säure fällt nach DAL-

TON eine Verbindung des Kali's mit überschüssiger Kieselerde; eine gröfsere Menge fällt die Kieselerde als gallertartiges Hydrat, doch bleibt um so mehr Kieselerde in der Flüssigkeit gelöst, je verdünnter und mit je mehr Säure übersättigt sie ist. — Aus der concentrirten Kieselfeuchtigkeit fällen Säuren sogleich Kieselgallerte; diese, einmal erzeugt, löst sich nur schwierig in überschüssiger Säure. — Fügt man zu verdünnter Kieselfeuchtigkeit, welche wenigstens $\frac{1}{30}$ Kieselerde hält, nur die zur Neutralisation des Kalis nöthige Säuremenge, so ist das Gemisch anfangs klar, trübt sich aber nach BERGMAN (*Opusc.* 3, 315) beim Kochen sogleich, und langsam bei der gewöhnlichen Temperatur unter Absatz schleimiger Flocken, welche sich bei weiterem Säurezusatz nicht mehr lösen. KARSTEN. — Uebersättigt man die verdünnte Kieselfeuchtigkeit mit Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure, so bleibt sie klar, auch bei längerem Stehen, Erhitzen oder Auflösen von Salpeter und andern Salzen darin; erst beim Abdampfen liefert sie Kieselgallerte. — Wenn man die verdünnte Kieselfeuchtigkeit zuerst mit Salzsäure übersättigt, dann in einem verschlossenen Gefäfse mit so viel *kohlensaurem* Ammoniak versetzt, dass alle Salzsäure gesättigt wird, und *blofs freie* Kohlensäure in der Flüssigkeit bleibt, so wird mittelst derselben die Kieselerde gelöst erhalten, fällt aber beim Aussetzen der Flüssigkeit an die Luft oder beim Erhitzen nieder, wegen Entweichens der Kohlensäure. KARSTEN (*Pogg.* 6, 357). — Kieselfeuchtigkeit, der Luft ausgesetzt, zieht Kohlensäure an, bildet in 14 Tagen eine durchsichtige Gallerte, die sich allmälig zusammenzieht, und nach einigen Monaten so hart wird, dass sie Glas ritzt. Vielleicht ist auf ähnliche Weise Opal und Feuerstein entstanden; wenigstens enthalten sie etwas Kali. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 231). — Auch die Ammoniaksalze fällen die Kieselfeuchtigkeit, indem ihre Säure das Kali sättigt, während das Ammoniak frei wird. — Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser, und in wässrigem Kali gelöste Alaunerde reifsen sämmtliche Kieselerde nebst einem Theil des Kali's in Gestalt eines kieselsauren Doppelsalzes nieder, während das übrige Kali im freien Zustande gelöst bleibt GUYTON MORVEAU (*Ann. Chim.* 31, 246); BUCHOLZ (*Taschenb.* 1812, 156); DÖBEREINER (*Schw.* 10, 113).

b. *Zweifach.* — Versetzt man eine Lösung der gefällten Kieselerde in überschüssiger kochender Kalilauge mit ungefähr der Hälfte Weingeist, so setzt sich die Auflösung des zweifach kieselsauren Kalis als eine besondere Schicht unter die weingeistige. Man giefst letztere ab, verdünnt die schwerere Schicht mit Wasser und fällt sie wieder mit Weingeist, mit dem sie 1 Tag lang bedeckt hingestellt wird. Die untere klare Schicht ist mit einer dünnen Lage von kohlensaurem Kali, dann mit Weingeist bedeckt, und wird mittels des Stechhebers davon getrennt. FORCHHAMMER. (*Pogg.* 35, 339).

	Trocken.		FORCHHAMMER.
KO	47,2	43,22	44,77
2 SiO^2	62	56,78	55,23
$KO,2SiO^2$	109,2	100,00	100,00

c. *Vierfach.* — *Wasserglas* von FUCHS. — 1. Man glüht 15 Th. Quarzpulver mit 10 Th. Pottasche und 1 Th. Kohle

(welche die Zersetzung und Austreibung der in der Pottasche enthaltenen Schwefelsäure bewirkt) bis zur völligen Glasbildung; kocht die harte, blasige, grauschwarze Glasmasse nach dem Pulvern mit der 5fachen Menge Wasser, worin sie sich langsam, aber innerhalb 4 Stunden fast vollständig löst, und dampft die Lösung ab. FUCHS. Bei einem gröfseren Verhältniss von Kieselerde, so wie bei Gegenwart von Kalk, Alaunerde u. s. w., welche Doppelsalze bilden, entsteht ein unlösliches Glas. FUCHS. — BUCHNER (*Repert.* 46, 530; 51, 393) wendet 6 Th. Quarzpulver auf 10 Th. halb raffinirten Weinstein an. — 2. Man sättigt wässriges Kali mit frisch gefälltem Kieselerdehydrat und dampft ab. FUCHS. — Um die nach 1 oder 2 beim Abdampfen bleibende Masse wasserfrei zu erhalten, ist sie bis zum Schmelzen zu glühen. — Wasserhelles, hartes, etwas schwer schmelzendes Glas, welches an der Luft, ohne sein Aeufseres zu ändern, nur dass es rissig wird, so viel Wasser in sich zieht, dass es sich dann beim Erhitzen stark aufbläht. FUCHS.

			FORCHHAMMER.
KO	47,2	27,57	28,43
4 SiO^2	124	72,43	71,57
KO,4SiO^2	171,2	100,00	100,00

Gewässertes. Die durch blofses Eintrocknen der Lösung erhaltene Materie ist farblos, durchsichtig, spröde, von muschligem, glasglänzenden Bruche, nur weicher als Glas, schmeckt schwach alkalisch und reagirt alkalisch, und hält *nach gutem* Austrocknen 26 Kali, 62 Kieselerde und 12 Wasser. Sie ist luftbeständig, zieht an der Luft keine Kohlensäure an, und lässt an ihr nur andere, zufällig beigemengte, Kalisalze auswittern. In der Hitze bläht sie sich durch Wassserdampfentwicklung auf, und schmilzt dann zu wasserfreiem Wasserglase zusammen. Durch verdünnte Säuren wird sie, unter Abscheidung der Kieselerde, leichter zersetzt, als durch concentrirte. Sie löst sich nur höchst langsam in kaltem Wasser, leicht in kochendem. FUCHS.

Die concentrirte Lösung, welche 28 Proc. trockenes Wasserglas enthält, ist syrupdick, klebrig, von 1,25 spec. Gewicht und etwas trübe. Sie überzieht sich sowohl beim Kochen, als beim Aussetzen an die Luft mit einer zähen Haut, welche beim Untertauchen wieder vergeht. Bei stärkerem Abdampfen wird sie sehr zähe, und lässt sich, gleich geschmolzenem Glase, in Faden ziehen. Sie trocknet auf Holz u. s. w., die damit überzogen werden, zu einem Firnifs aus, der dessen Brennbarkeit vermindert. Die verdünnte Lösung zieht Kohlensäure aus der Luft an, die concentrirte fast gar nicht, wird aber beim Durchleiten des kohlensauren Gases zersetzt und in eine steife Gallerte verwandelt. Stärkere Säuren fällen aus der Auflösung die Kieselerde. Auch kohlensaure und salzsaure Alkalien, besonders Salmiak

(nach PERSOZ auch essigsaures Natron) fällen Kieselerde. Salmiak fällt die verdünnte Lösung allmälig, die concentrirte sogleich und macht sie steif. Der Niederschlag ist zuerst kleisterartig und lässt bei langem Auswaschen reine Kieselerde. — Baryt, Strontian, Kalk, Alaunerde und Bleioxyd treten mit sämmtlicher Kieselerde und einem Theil des Kali's in eine unlösliche Verbindung. Auch fast alle lösliche Erd- und schwere Metall-Salze erzeugen voluminose Niederschläge. Phosphorsaure Alaunerde und kohlen-, phosphor- oder schwefelsaures Bleioxyd bilden beim Zusammenreiben mit der Wasserglaslösung eine klebrige Masse, die an der Luft steinhart wird; phosphorsaurer Kalk wird nicht zersetzt. Schon wenig Weingeist schlägt das Wasserglas aus seiner Lösung nieder, so dass es hierdurch von andern Kalisalzen gereinigt werden kann. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, 385). Der Weingeist entzieht jedoch schon beim Fällen Kali, und noch mehr beim Auswaschen, bis achtfach kieselsaures Kali übrig bleibt. FORCHHAMMER.

d. *Kaliglas.* — *a.* 1 Theil kohlensaures Kali, mit 2 Th. Quarzsand geschmolzen, liefert ein Glas, welches nur zum Theil in Wasser löslich ist. — *b.* Bei 3 Th. Quarzsand erhält man ein unlösliches Glas, welches jedoch sehr strengflüssig, und daher für sich nicht wohl zu bearbeiten ist. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, 396). Bei *a* kommen auf 1 At. Kali ungefähr 4,5, bei *b* ungefähr 7 At. Kieselerde.

e. *Achtfach.* — Man fällt die wässrige Lösung des Wasserglases durch Weingeist und wäscht den Niederschlag so lange mit 30procentigem Weingeist aus, bis dieser nicht mehr alkalisch wird. Der wasserhaltende Rückstand ist nur theilweise in heifsem Wasser löslich; s. u. FORCHHAMMER.

Trocken.			FORCHHAMMER.
KO	47,2	15,99	16,71
$8SiO^3$	248	84,01	83,29
$KO,8SiO^3$	295,2	100,00	100,00

Ein Gemenge von 1 At. Kali und 9 At. Kieselerde schmilzt noch im Gebläsefeuer zusammen, bei 15 At. Kieselerde sintert die Masse kaum noch zusammen. MITSCHERLICH.

f. *Achtzehnfach.* — Beim Auskochen des 8fach kieselsauren Kali's mit Wasser löst sich 4fach saures auf (FORCHHAMMERS Analyse des 4fach sauren (II, 357) ist mit dem auf diese Weise bereiteten angestellt), und es bleibt gewässertes 18fach kieselsaures Kali.

Wasserfrei.			FORCHHAMMER.	Gewässert.			FORCHHAMMER.
KO	47,2	7,8	7,73	KO	47,2	6,88	6,77
$18SiO^3$	558	92,2	92,27	$18SiO^3$	558	81,32	80,85
				9 HO	81	11,80	12,38
$KO,18SiO^3$	605,2	100,0	100,00	+9 Aq	686,2	100,00	100,00

g. *Vierundzwanzigfach.* — Der gallertartige Niederschlag, welchen die Lösung der Kieselerde in kochendem

kohlensaurem Kali beim Erkalten absetzt, vollständig mit Wasser gewaschen, und an der Luft getrocknet. FORCHHAMMER.

	Wasserfrei.			Lufttrocken.		FORCHHAMMER.
KO	47,2	5,96	KO	47,2	5,05	4,61
$24 SiO^2$	744	94,04	$24 SiO^2$	744	79,55	79,26
			16 HO	144	15,40	16,13
$KO,24SiO^2$	791,2	100,00	+ 16 Aq	935,2	100,00	100,00

1 Maafs Kohlen- oder Graphit-Pulver mit 6 Maafs Kieselerde, die etwas Kali hält, in einem Tiegel, mit Sand bedeckt, 3 Stunden lang weifsgeglüht, liefert ein schwarzes Glas, worin sich durch das Auge kein beigemengtes schwarzes Pulver erkennen lässt. Aber beim Auflösen der Kieselerde in Flusssäure fällt die Kohle pulverig nieder. PRATER (*Phil. Mag. J.* 20, 72). [Doch wohl blofs ein Gemenge].

C. *Kohlensaures Kieselerde-Kali.* — Kochendes wässriges kohlensaures Kali löst das Kieselerdehydrat und die nicht zu stark geglühte Kieselerde auf, und setzt sie beim Erkalten wieder als eine opalisirende Gallerte ab. PFAFF (*Schw.* 29, 383). — Quarzpulver löst sich am schwierigsten, Opal und geglühte Kieselerde leichter, ungeglühte am leichtesten. H. ROSE. Die sich beim Erkalten ausscheidende Erde hält $^1/_{24}$ At. Kali zurück. FORCHHAMMER.

D. *Schwefel-Siliciumkalium.* — Man erhitzt Siliciumkalium mit Schwefel, wo das Kalium unter Erglühen den Schwefel aufnimmt, und erhitzt dann bis zum Weifsglühen, wo das Kalium einen Theil des Schwefels an das Silicium abtritt und auf eine niedrere Schweflungsstufe kommt. Vor dem Weifsglühen löst sich die Masse in Wasser unter Abscheidung von viel Silicium auf. — Das Schwefel-Siliciumkalium ist schwarzbraun und löst sich völlig in Wasser, vielleicht als kieselsaures und Hydrothion-Kali. BERZELIUS.

E. *Fluor-Siliciumkalium.* — Silicium verpufft mit flusssaurem Fluorkalium noch weit unter der Glühhitze. — Fügt man dreifach-flusssaure Kieselerde zu wässrigem Kali oder einem wässrigen Kalisalze (in letzterem Falle wird die Säure desselben in Freiheit gesetzt, SCHEELE), so scheidet sich das Fluor-Siliciumkalium sehr langsam ab, anfangs kaum sichtbar, dann Regenbogenfarben in der Flüssigkeit bewirkend, dann als gallertartige, durchscheinende, farbenspielende Masse niederfallend. Diese trocknet auf dem Filter zu einem zarten, weifsen, säuerlich bitter schmeckenden, Lackmus röthenden Pulver aus. Auch lässt sich die Verbindung durch Abdampfen der gesättigten wässrigen Lösung in sehr kleinen entweder rhomboedrischen oder 6seitig prismatischen, wasserfreien Krystallen erhalten. BERZELIUS.

			Oder:	At.			BERZELIUS.
K	39,2	35,54	Kali	1	47,2	42,79	42,634
Si	15	13,60	Kieselerde	1	31	28,11	
3 F	56,1	50,86	Hyp. trock. Flusss.	3	32,1	29,10	
KF,SiF^2	110,3	100,00		1	110,3	100,00	

Das Fluor-Siliciumkalium schmilzt bei anfangender Glühhitze; bei stärkerer entwickelt es unter Kochen langsam das Fluorsiliciumgas, wird immer strengflüssiger, und lässt nach längerem Glühen Fluorkalium, welches (sofern bei offnem Tiegel der Wasserdampf der Weingeistflamme aus dem Fluorsilicium etwas Kieselerde abschied) Kieselerde gelöst enthält. Mit Kalium erhitzt, zerfällt es in Fluorkalium und in Silicium. Mit Eisen weifsgeglüht, liefert es ein Gemenge von Fluorkalium, Fluoreisen und Siliciumeisen. — Es entwickelt, mit Vitriolöl übergossen, Fluorsiliciumgas und Flusssäure. — Es wird durch wässerige Digestion mit Boraxsäure nur unvollkommen zersetzt; so dass sich lange nicht alle Kieselerde abscheidet. Es wird in der Kälte durch wässriges ätzendes oder kohlensaures Kali nicht zersetzt; beim Kochen mit letzterem erfolgt, unter Entwicklung von Kohlensäure, vollständige Lösung; beim Erkalten *setzt sich die* ausgeschiedene Kieselerde gallertartig ab, und flusssaures Kali bleibt gelöst. Berzelius. Es nimmt aus dem Kalkwasser allen Kalk auf. Scheele. — Es löst sich in sehr geringer Menge in Wasser auf, am meisten in heifsem. Scheele, Gay-Lussac u. Thénard.

F. *Kieselerdehaltiges Fluorkalium.* — Schmelzendes Fluorkalium nimmt Kieselerde auf, eine klare geschmolzene Masse bildend, welche bei ziemlich starker Glühhitze kein Fluorsilicium entwickelt, und beim Erkalten zu einem weissen Schmelz gesteht, welcher an der Luft zerfliefst und sich in Wasser mit Zurücklassung der Kieselerde auflöst. Berzelius.

G. *Stickstoff-Silicium-Kalium?* — 6 Th. Kieselerde mit 13 Th. Cyankalium im gut bedeckten Kohlentiegel 1 St. lang dem Essenfeuer ausgesetzt, liefern ein poroses Glas, welches in der innern Löthrohrflamme ruhig, in der äufsern unter Gasentwicklung schmilzt, und welches beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali viel Ammoniak entwickelt, auch wenn es zuvor gut mit Wasser gewaschen, oder selbst mit Schwefelsäure ausgekocht wurde. Balmain (*Phil. Mag. J.* 21, 276, auch *J. pr. Chem.* 27, 422).

Silicium und Natrium.

A. *Kieselsaures Natron.* — a. *Einfach.* — 31 Th. (1 At.) Kieselerde, mit 53,2 (1 At.) trocknem kohlensauren Natron geschmolzen, liefern unter Entwicklung der Kohlensäure ein ähnliches lösliches Glas, wie das Glas der Kieselfeuchtigkeit.

Gewässert. — Man löst in wässrigem Natron soviel Kieselerde, dass ihre Menge der des trocknen Natrons gleich ist, dampft ab und stellt zum Krystallisiren hin. Die concentrirtere Lösung gesteht nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, die verdünntere setzt halbkugelförmige strah-

lige Massen oder Krystallrinden ab. Die Krystalle halten theils 6, theils 9 At. Krystallwasser. FRITZSCHE.

a. Sechsfach-gewässert. — Schiefe rhomboidische Säulen des 1 u. 1gliedrigen Systems. FRITZSCHE.

	Krystallisirt.		FRITZSCHE.
NaO	31,2	26,85	26,8
SiO^2	31	26,68	26,2
6HO	54	46,47	47,0
NaO,SiO^2+6Aq	116,2	100,00	100,0

β. Achtfach-gewässert. — Krystallisirte bei der Reinigung der rohen Soda aus der Mutterlauge. — Weifse, luftbeständige Rhomboeder von ätzendem Geschmack. Schmilzt im Krystallwasser und lässt eine weifse aufgequollene Masse, die sich über der Weingeistlampe nicht schmelzen lässt. Löst sich leicht in Wasser. R. HERMANN (*J. pr. Chem.* 12, 294).

γ. Neunfach-gewässert. — Gerade rectanguläre Säulen, mit den 4 Flächen des Rhomben-Oktaeders zugespitzt, nebst 4 Flächen eines noch spitzeren Rhombenoktaeders. — Verwittert in der Glocke über Vitriolöl durch und durch. Zieht an der Luft Kohlensäure an, ohne zu zerfliefsen. Schmilzt bei 40° zu einem Syrup, der erst nach einigen Tagen wieder erstarrt. FRITZSCHE (*Pogg.* 43, 135).

	β		HERMANN.		γ		FRITZSCHE
NaO	31,2	23,25	22,96	NaO	31,2	21,79	21,86
SiO^2	31	23,10	22,67	SiO^2	31	21,65	21,55
8HO	72	53,65	54,37	9HO	81	56,56	59,59
NaO,SiO^2+8Aq	134,2	100,00	100,00	+9Aq	143,2	100,00	100,00

b. *Drittehalb-kieselsaures Natron.* — 1 Th. Quarz, mit 2 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen, liefert ein lösliches Glas, dem Kaliwasserglas ähnlich und zu technischen Anwendungen vorzuziehen. FUCHS. — Hier kommen auf 1 At. Natron nur 2,3 At. Kieselsäure; doch kommt aus dem irdenen Tiegel Alaunerde hinzu, die bei einem gröfseren Verhältniss von Kieselerde das Glas unlöslich machen würde.

c. *Dreifach.* — a. 100 Th. Quarz, mit 40 Natronhydrat geschmolzen, geben, rasch abgekühlt, ein durchsichtiges, sehr langsam abgekühlt, ein bräunliches Glas mit krystallischen Puncten. Beide halten 21,6 Natron, 2,0 Alaunerde (des Tiegels) und 76,4 Kieselerde. DUMAS.

b. Pulvert man das aus 3 Th. Quarzpulver und 2 Th. trocknem kohlensauren Natron im Platintiegel erhaltene Glas, und kocht es nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser längere Zeit mit Wasser, und versetzt letztere Lösung mit soviel Weingeist, dass das Gemisch 30 Proc. absoluten Weingeist hält, so entsteht ein weifser Niederschlag, der durch Abgiefsen der weingeistigen Flüssigkeit, Auflösen in Wasser und nochmaliges Fällen durch Weingeist gereinigt wird. Der weifse Niederschlag trocknet zu einem durchsichtigen Firniss aus, der noch Wasser hält. Dieselbe Ver-

bindung findet sich im Wasser des Geisers. FORCHHAMMER (*Pogg.* 35, 343).

		Trocken.		FORCHHAMMER.
NaO	31,2	25,12		26,047
3SiO²	93	74,88		73,953
NaO,3SiO²	124,2	100,00		100,000

d. *Vierfach.* — Man sättigt kochende Mutterlauge mit künstlich bereiteter nicht geglühter Kieselerde, und dampft das alkalisch reagirende Filtrat ab. Es wird immer zäher, und lässt, bei 117° getrocknet, ein blassgelbes, durchsichtiges Glas. Dieses bläht sich beim Glühen unter Wasserverlust zu einer schwammigen, vor dem Löthrohr unschmelzbaren Masse auf, die an der Luft kein Wasser anzieht. — Die nicht geglühte glasige Masse zieht Feuchtigkeit an, und löst sich sehr langsam in Wasser. Eine Lösung, so weit verdünnt, dass sie $1/10$ bis $1/40$ Kieselerde hält, gesteht, mit einer Säure genau neutralisirt, sogleich zu fester durchsichtiger Gallerte; bei $1/50$ bis $1/100$ Kieselerde liefert sie erst in 12 Stunden Gallerte, bei $1/500$ Kieselerde gar nicht. Der geringste Säureüberschuss hindert die Gallertbildung. Eine Lösung, welche $1/100$ Kieselerde hält, einem Strom von kohlensaurem Gas dargeboten, gibt erst beim Kochen oder beim Aussetzen an die Luft eine Gallerte. Mit schwefelsaurem oder salzsaurem Ammoniak gibt die Lösung, welche $1/100$ Erde enthält, in wenigen Minuten Gallerte, die, welche $1/500$ bis $1/1000$ hält, in 24 Stunden Flocken. A. J. WALCKER (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 371).

	Im glasigen Zustande.		WALCKER.
NaO	31,2	11,86	11,76
4SiO²	124	47,11	45,71
12HO	108	41,03	42,53
NaO,4SiO²+12Aq	263,2	100,00	100,00

1 At. Natron schmilzt mit 9 At. Kieselerde im Gebläsefeuer noch zusammen; mit 15 At. zeigt es nur ein Zusammensintern. MITSCHERLICH.

e. *Sechsunddreifsigfach.* — Man löst frisch gefällte Kieselerde in kochendem concentrirten kohlensauren Natron, filtrirt, und wäscht den beim Erkalten entstehenden Niederschlag vollständig mit kochendem Wasser aus. FORCHHAMMER (*Pogg.* 35, 343).

	Geglüht		FORCHHAMMER.	Im Vacuum getr.			FORCHH.
NaO	31,2	2,72	2,74	NaO	31,2	2,64	96,37
36 SiO²	1116	97,28	97,26	36SiO²	1116	94,32	
				4HO	36	3,04	3,63
NaO,36SiO²	1147,2	100,00	100,00	+4Aq	1183,2	100,00	100,00

Glas.

Das Glas ist ein Gemisch von kieselsaurem Kali oder Natron oder von beiden zugleich mit einem oder mehreren im Wasser unlöslichen kieselsauren Salzen, wie kieselsaurem Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd und Bleioxyd. Reines kieselsaures Kali und Natron oder ihr Gemisch würde, selbst bei einer solchen Menge von Kieselerde, dass ein höchst strengflüssiges Glas entstände, durch Wasser und Säuren angreifbar sein.

Kieselsaurer Kalk ist ebenfalls durch Säuren angreifbar; aber sein Gemisch mit kieselsaurem Kali oder Natron nicht. Solche Gemische des kieselsauren Natrons oder Kali's mit kieselsaurem Kalk u. s. w. sind schmelzbarer als die einfachen kieselsauren Salze und bedürfen eines geringeren Verhältnisses von Kieselerde, um dem Wasser und den Säuren widerstehen zu können. Sie enthalten auf 1 At. Basis 2 bis 3 At. Kieselsäure und noch weniger bei Gegenwart von Alaunerde. Das Glas ist um so strengflüssiger, und widersteht dem Wasser und den Säuren um so besser, je mehr es Kieselerde und Alaunerde hält; es ist um so leichter zu schmelzen und durch Säuren und Wasser anzugreifen, je mehr Kali, Natron, Baryt, Kalk, Bittererde oder Bleioxyd in ihnen vorwaltet; durch letzteres wird es vorzüglich leicht schmelzbar, spec. schwer, weich, leicht ritzbar und durch Säuren angreifbar. Das Glas ist nach Baudrimont u. Pelouze (*J. Chim. med.* 9, 277) um so glänzender und lichtbrechender, je gröfser das Atomgewicht der Basen, die es enthält; also am meisten das Bleioxyd-, dann das Baryt-, dann das Kali-, dann das Natron-Glas.

Folgende Ingredienzien liefern die zur Bildung des Glases nöthigen Bestandtheile:

Kieselerde: Gemahlener Quarz oder Feuerstein, oder Quarzsand, der bisweilen durch Salzsäure von anhängendem Eisenoxyd befreit wird. — *Kali:* Pottasche und Holzasche (diese liefert zugleich Kalk und Eisenoxyd). — *Natron:* Kohlensaures Natron; schwefelsaures Natron mit Kohle (durch welche die Schwefelsäure zersetzt wird); natürliche und künstliche Soda (welche zugleich Kalk liefert); Kochsalz, durch welches das bei Anwendung von kohlensaurem Kali erzeugte Kaliglas in Natronglas und Chlorkalium zersetzt wird. — *Baryt:* Schwerspath mit Kohle oder kohlensaurer Baryt; selten angewandt; 1 At. Schwerspath gibt nach Baudrimont u. Pelouze, mit 3 At. schwefelsaurem Natron und 4 At. Kohle, ein besonders glänzendes, leicht schmelzbares und bearbeitbares, dem Krystallglas ähnliches Glas. — 70 Th. (1 At.) kohlensaures Kali, 54 Th. (1 At.) kohlensaures Natron, 99 Th. (1 At.) kohlensaurer Baryt und 224 Th. (7 At.) Kieselerde liefern ein sehr klares Glas, Fensterglas ritzend. Döbereiner (*Pogg.* 15, 243). — *Strontian:* Schwefelsaurer Strontian mit Kohle, oder kohlensaurer Strontian. 70 Th. (1 At. kohlensaures Kali, 54 Th. (1 At.) kohlensaures Natron, 74 Th. (1 At.) kohlensaurer Strontian und 224 Th. (7 At.) Kieselerde liefern ein ausgezeichnet schönes Glas, specifisch schwerer, lichtbrechender und viel leichter schmelzbar, als Kronglas. Döbereiner. — *Kalk:* Zu Pulver gebrannter gelöschter Kalk, Kreide, Mergel (der zugleich Alaunerde liefert), Holzasche, ausgelaugte Holzasche, Soda. — *Bleioxyd:* Bleiglätte, Mennige, Bleiweifs, oder 1 At. Bleiglanz neben 3 At. schwefelsaurem Natron, wobei sich 4 At. schweflige Säure entwickeln. — *Alaunerde:* Thon-haltender Quarzsand, Mergel, Feldspath, Basalt, Zechstein, Bimsstein und andere Steine, welche kieselsaures Alaunerde-Alkali enthalten; sie dürfen jedoch nicht in zu grofser Menge angewandt werden, da zu viel Alaunerde das Glas zum Krystallisiren geneigt macht. — Auch nimmt die Glasmasse aus den Glashäfen Alaunerde auf.

Oxydirende Zusätze, wie Salpeter, arsenige Säure und Braunstein, bezwecken bei der Darstellung des weifsen Glases theils die Oxydation der in der Holzasche oder Soda enthaltenen Kohle, welche ein braunes Glas erzeugen würde, theils die Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, sofern eine Menge Eisen, welche als Oxydul das Glas stark buttelgrün färbt, ihm als Oxyd eine viel schwächere, blassgelbe Farbe ertheilt. Wendet man zu viel Braunstein an, so dass die Kohle und das Eisenoxydul nicht hinreichen, ihn völlig zu Manganoxydul zu reduciren, welches sich ohne Farbe im Glase löst, so löst sich ein Theil als Manganoxyd mit röthlicher Färbung des Glases; eben so ertheilt ein Ueberschuss von arseniger Säure dem Glase eine weifse Trübung.

Trübende Zusätze. Beinasche ertheilt dem Glase Trübung, *Beinglas*; Zinnoxyd macht das Bleioxyd-haltende Glas undurchsichtig, *Schmelz, Email*.

Färbende Zusätze. Blutroth: Kupferoxydul. Carminroth: Goldpurpur. Violettroth: Braunstein. Blau: Kobaltoxyd, Kupferoxyd Grün: dieselben mit Eisenoxyd; Chromoxyd. Gelb: Spiefsglanzglas, Eisenoxyd. Gelb, mit grünlichem Schiller: Uranoxyd. — Das *Avanturinglas* hält nach Wöhler (*Pogg.* 58, 286), feine Oktaedersegmente von Kupfer.

Die angegebenen Ingredienzien, gepulvert und nach dem richtigen Verhältnisse gemengt, geben den *Glassatz* oder die *Glasfritte*. Diese wird gewöhnlich zuerst im *Frittenofen* einer gelinden Hitze ausgesetzt, wobei Wasser nebst einem Theil der Kohlensäure entweicht, und wodurch das nachherige Aufschäumen vermindert wird, hierauf in die aus sehr strengflüssigem Thon verfertigten grofsen Tiegel, die *Glashäfen*, getragen, von welchen gewöhnlich 6 in einem gemeinschaftlichen runden oder länglichen Ofen, dem *Glasofen*, auf Bänken ruhend, durch Flammenfeuer einer steigenden Hitze ausgesetzt werden, bis nach 12 und mehr Stunden die Glasmasse frei von Blasen, Quarzkörnern und Streifen (von darin zurückgehaltener Glasgalle) ist. Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaures Kali und Natron schwimmen als eine dünne geschmolzene Schicht über der Glasmasse, und werden als *Glasgalle* abgeschöpft. Hierauf wird das Glas geformt, dann im *Kühl-* oder *Temperir-Ofen* von der Glühhitze an möglichst langsam abgekühlt.

Buttel-Glas. Von ungefähr 2,732 spec. Gew., besonders strengflüssig wegen geringen Gehaltes an Kali und Natron und grofsen an Alaunerde. — a. Von Souvigny. Aus Quarzsand, Mergel, ausgelaugter Holzasche und etwas Kochsalz bereitet. Die Phosphorsäure im Glase rührt vom phosphorsauren Kalk der Holzasche her. Berthier. Ungefähr: $(3\ (CaO,2SiO^2) + Al^2O^3,SiO^2)$. — b. Von St. Etienne. Es wird dabei Schwerspath angewandt. Berthier. — c. Von Epinac. Blofs durch Zusammenschmelzen zweier Sandarten bereitet, von welchen die eine 61,7 Proc. kohlensauren Kalk, 35,6 kohlensaure Bittererde und 1,2 Thon, die andere (ein Gemenge von Quarzsand und Feldspath) 6 Proc. Kali, 2 Eisenoxyd, 0,7 Manganoxyd, 11 Alaunerde und 80 Kieselerde hält. Berthier. — d. Von Sevres. Lässt sich nur schwierig entglasen zu einer weifsen Masse, die nichts Krystallisch-Fasriges zeigt. Dumas. — e. Von unbekannter Herkunft. Lässt sich leicht in krystallisch-fasriges Reaumursches Porcellan verwandeln. Dumas.

Hellgrünes Glas der Arzneigläser und chemischen Kolben. Hart, hält den Temperaturwechsel besser aus, als weifses Glas. a, b, c, d, 4 französische Sorten, von Berthier analysirt.

	Buttel-Glas.					*Glas der Medicingläser.*			
	a	b	c	d	e	a	b	c	d
KO } NaO	3,1	3,2							
KO			3,2	5,48	6,1	10,6	10,5	8,0	
NaO			.	.	.	.	.	3,0	16,4
BaO		0,9							
CaO	22,3	20,7	18,0	29,22	28,1	10,0	16,2	13,0	15,6
MgO		0,6	7,0	.	.	.	.	0,6	2,2
MnO	1,2		0,4	.	.	0,3	1,2		
Fe^2O^3	4,0	3,8	4,4	5,74	6,2	1,5	2,5	1,6	0,7
Al^2O^3	8,0	10,4	6,8	6,01	14,0	3,0	4,5	3,6	2,4
SiO^2	60,0	60,4	59,6	53,55	45,6	71,6	62,5	69,6	62,0
PO^5	0,4								
	99,0	100,0	99,4	100,00	100,0	97,0	98,4	99,0	99,3

Fensterglas. Ungefähr: $NaO,2SiO^2 + CaO,2SiO^2$. — a bis f französisches, g englisches. f und g am härtesten und strengflüssigsten, hierauf b; d am weichsten und leichtflüssigsten. Man nimmt in Frank-

reich auf 100 Th. Quarzsand 30 bis 40 Th. trocknes kohlensaures Natron (oder eben so viel schwefelsaures, mit Kohle) und 30 bis 40 Th. kohlensauren Kalk. DUMAS.

	a	b	c	d	e	f	g
NaO	15,22	11,30	12,88	17,70	13,7	10,1	11,1
CaO	13,31	17,25	16,17	9,65	7,8	14,3	12,5
Al^2O^3	1,82	2,20	2,40	4,00	10,0	7,6	7,4
SiO^3	69,65	69,25	68,55	68,65	68,5	68,0	69,0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0

Das *deutsche Fensterglas* ist meistens kieselsaures Kalk-Kali, z. B. aus 100 Th. Quarzsand, 50 Pottasche, 25 bis 30 Kreide und 2 Salpeter bereitet. Doch kommt in manche Gemenge auch Kochsalz, oder es ist *Glaubersalz-Glas*, welches nach GEHLEN aus 100 Th. Quarzsand, 50 trocknem Glaubersalz, 17,5 bis 20 Kalk und 4 Kohle bereitet wird.

Französisches Spiegelglas. Von 2,488 bis 2,506 spec. Gew. Ungefähr = $2(NaO, 3SiO^2) + CaO, 3SiO^2$. Sorte a von BERTHIER, b von TASSAERT, c und d von DUMAS untersucht. Alle zeigen eine, vom Natron herrührende bläuliche Färbung (d am wenigsten), von welcher das Kali-haltende Glas frei ist.

Venetianisches Spiegelglas; ungefähr = $KO, 3SiO^2 + 2(NaO, 3SiO^2) + 3CaO, 2SiO^2$; e von einem alten Spiegel, etwas gelblich. BERTHIER.

Böhmisches Glas. Von 2,396 spec. Gew. Ungefähr = $2(KO, 3SiO^2) + 3(CaO, 3SiO^2)$. — f von einem Becher von Neufeld in Böhmen, wasserhell, BERTHIER; — g von Neufeld, GROS; — h von einem alten Becher aus böhmischem Glas, wasserhell, DUMAS.

	a	b	c	d	e	f	g	h
KO	.	.	.	5,50	6,9	12,7	11,0	11,8
NaO	17,0	17	17,5	12,05	8,1	2,5		
CaO	6,4	6	3,8	5,60	11,0	10,3	10,0	9,2
MgO	.	.	.	.	2,1	.	2,3	
MnO	1,1 (MnO + Fe^2O^3)	1 (MnO + Fe^2O^3)	.	.	0,1	0,2	0,2	
Fe^2O^3			.	.	0,2	0,3	3,9	
Al^2O^3	2,6	76 (Al^2O^3 + SiO^2)	2,8	3,50	1,2	0,4	2,2	9,6
SiO^2	72,0		75,9	73,85	68,6	71,7	71,6	69,4
	99,1	100	100,0	100,50	98,2	98,1	101,2	100,0

Das *englische Kronglas* von 2,487 spec. Gew. hat eine dem böhmischen Glase ähnliche Zusammensetzung.

Krystallglas. Von 2,9 bis 3,255 spec. Gew. Drei- bis vier-fach kieselsaures Bleioxyd-Kali. Reines kieselsaures Bleioxyd ist gelb; aber seine Verbindung mit einer hinreichenden Menge von kieselsaurem Kali ist farblos. — Das Krystallglas wird erhalten aus 100 Th. reinem Quarzsand, 60 bis 70 Th. Mennige (oder Bleiglätte) und 30 bis 40 Th. gereinigter Pottasche; bisweilen werden 4 Th. Borax, 3 Salpeter, 0,15 arsenige Säure und 0,2 Braunstein zugefügt.

a. Krystallglas von London, wasserhell, zu physikalischen Instrumenten dienend, ungefähr = $2(KO, 4SiO^2) + 3(PbO, 4SiO^2)$, von BERTHIER untersucht. — b. Von Vonêche in Belgien, ungefähr = $KO, 4SiO^2 + 2(PbO, 4SiO^2)$, BERTHIER. — c. Von Newcastle, ungefähr = $2(KO, 3SiO^2) + 3(PbO, 3SiO^2)$, BERTHIER. — d. Von unbekannter Herkunft, ungefähr = $2(KO, 3SiO^2) + CaO, 3SiO^2 + 3(PbO, 3SiO^2)$, von DUMAS untersucht. — e. Aus England, ungefähr = $KO, 3SiO^2 + PbO, 3SiO^2$, von FARADAY untersucht.

Flintglas. Zweifach-kieselsaures Bleioxyd-Kali, aus möglichst reinen Materialien dargestellt, z. B. 100 Th. Quarz, 50 kohlensaures Kali, 100 Mennige, 3 Borax, 0,15 arsenige Säure und 0,2 Braunstein.

Das Guinandsche von 3,3 bis 3,6, das Frauenhofersche von 3,77 spec. Gew. a. Flintglas von GUINAND, von FARADAY untersucht. — b. Flintglas von GUINAND, von DUMAS untersucht, = 2 $(KO,2SiO^2)$ + 3 $(PbO, 2SiO^2)$. — DÖBEREINER (*Schw.* 54, 424) empfiehlt 1 At. Kali, 2 Bleioxyd und 7 At. Kieselerde. (Das Flintglas von FARADAY (*Pogg.* 18, 515), dessen spec. Gew. = 5,44, hat eine abweichende Zusammensetzung, es ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Kieselsäure und Boraxsäure).

Der *Mainzer Fluss* oder *Pierre de Strafs*, der zur Darstellung der künstlichen Edelsteine dient, ist Flintglas mit geringerem Gehalt an kieselsaurem Kali, ebenfalls aus den reinsten Materialien zusammengesetzt, z. B. 100 Th. Quarz oder Bergkrystall, 32 bis 52, durch Weingeist gereinigtes, Kalihydrat (II, 13), 154 bis 157 Mennige (oder 171 reines Bleiweifs), 6 bis 9 Borax und $^1/_6$ bis $^1/_5$ arsenige Säure. — DUMAS untersuchte den von DONAULT-WIELAND verfertigten Strafs, welcher ungefähr ist = $KO,2SiO^2$ + 3 $(PbO,2SiO^2)$.

	Krystallglas.					*Flintglas.*		*Strafs.*
	a	b	c	d	e	a	b	
KO	9,0	6,6	9,4	8,9	13,67	11,75	11,7	7,9
CaO	. .	. .	. .	2,6	. .	. .	0,5	
PbO	28,2	34,4	37,4	32,5	33,28	43,05	43,5	53,0
MnO	1,0		0,8 (MnO + Fe^2O^3)	Spur.				
Fe^2O^3	0,4							
Al^2O^3		1,0	1,2	. .	. .	. .	1,8	1,0
SiO^2	59,2	56,0	51,4	56,0	51,93	44,30	42,5	38,1
	97,8	98,0	100,2	100,0	98,88	100,10	100,0	100,0

Das Flintglas b hält aufserdem eine Spur Arsensäure und der Strafs aufser dieser eine Spur Borax.

Der *Schmelz* oder das *Email* ist meistens kieselsaures Bleioxyd-Kali, durch Zinnoxyd undurchsichtig gemacht. In einem Schmelz fand DUMAS 8,3 Proc. Kali, 50,3 Bleioxyd, 9,8 Zinnoxyd, 31,6 Kieselsäure. Dem Zinnoxyd ähnlich wirkt antimonige oder arsenige Säure. Durch Beifügung färbender Metalloxyde (II, 364) zum weifsen Schmelz wird farbiger erhalten.

Ueber Glas s. vorzüglich: DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 144; Ausz. *J. Pharm.* 16, 675; ferner in s. Handb. d. angew. Chemie 2, 579). — BERTHIER *Ann. Chim. Phys.* 44, 433).

Zersetzungen des Glases. — 1. Wasser entzieht dem Glase um so leichter Kali oder Natron nebst etwas Kieselerde, je reicher es an diesen Alkalien, je feiner es gepulvert ist, und je höher die Temperatur des Wassers. — Von einer weifsen Glasröhre abgefeiltes Pulver röthet feuchtes Curcumapapier, BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 443). Eben so fein gepulvertes Tafelglas. FARADAY (*Pogg.* 18, 569). — Wasser mit Glaspulver im Achatmörser gerieben, wird alkalisch und gibt mit Salmiak Kieselerdeflocken. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, 396). — Wasser wird bei längerem Kochen mit Glas alkalisch und trübt sich durch die ungelöst bleibende Verbindung der Kieselsäure mit Kalk. DUMAS. Es reagirt alkalisch: das Pulver von Buttelglas, und daraus dargestelltem Reaumürschen Porcellan, von Tafelglas, Kronglas, Flintglas und weifsem Schmelz. Nach hinreichendem Auswaschen röthet es nicht mehr Curcumapapier, aufser, wenn es frisch zerrieben wird. 100 Th. feines Flintglaspulver verlieren beim Wochen-langen Auskochen mit Wasser 7 Th. Kali, die sich durch Abdampfen erhalten lassen. GRIFFITHS (*Quart. J. of Sc.* 20, 258). — Die Feuchtigkeit der Luft bewirkt auf der Oberfläche des Glases eine ähnliche Veränderung; sie zieht Kali und Natron aus, und lässt auf der Oberfläche die meiste Kieselerde mit dem Kalk, oft mit Regenbogenfarben spielend. Bisweilen ist diese oberflächliche Zersetzung kaum sichtbar; aber beim Erwärmen lösen sich dann viele feine Schuppen ab, und lassen die Oberfläche des Glases matt, trübe und runzelig zurück.

Dieser Fehler zeigt sich bei solchem Glas, zu welchem, um Brennmaterial zu sparen, zu wenig Kieselerde genommen wurde. — Die perlglänzende Schicht, mit welcher unter der Erde gefundenes antikes Glas bedeckt ist, besteht fast blofs aus Kieselerde. GRIFFITHS. — Glas, welches in Gräbern wenigstens 3 Meter tief unter der Erde gelegen hatte, ist beim Ausgraben weich, lässt sich biegen und kneten und mit dem Messer zerschneiden [Hydrat?]; aber an der Luft wird es in einigen Stunden wieder hart, und, wenn es zuvor gebogen oder gedreht worden war, so ist es jetzt sehr zerbrechlich, gleich nicht temperirtem Glase. COLLADON (*J. Chim med.* 16, 579).

2. Jedes Glas wird von der Flusssäure zerfressen, unter Bildung theils von Fluorsilicium, theils von Fluorsilicium-Kalium, -Natrium, -Calcium u. s. w. Auch erhitzte concentrirte Phosphorsäure zersetzt alles Glas. Kieselsäure-ärmeres wird von kochendem Vitriolöl angegriffen; noch schlechteres, namentlich solches, welches beim Erhitzen matt wird, DUMAS, von kochender Salzsäure, Salpetersäure und Salpetersalzsäure, so dass nach dem Abdampfen derselben ein matter Flecken bleibt. BERZELIUS. Die Säuren ziehen Kali, Natron, Kalk und andere Basen aus, unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde. Auf das gepulverte Glas wirken sie noch viel stärker zersetzend. Aus gepulvertem Flintglas zieht kochende Salzsäure blofs das Kali, nicht das Bleioxyd. GRIFFITHS. Manches Buttelglas, welches der Wirkung der Essigsäure widersteht, wird durch die stärkeren Mineralsäuren zersetzt, und bildet, mit Schwefelsäure gefüllt, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig Warzen, deren Basis endlich die Flasche durchbohrt. DUMAS. — Bei der Destillation von Salzsäure in einer grünen Glasretorte erhielt HESS (*Pogg.* 20, 540) ein krystallisches Sublimat [?] von Kieselerde, während die Salzsäure Kali, Eisenoxyd und Kieselerde gelöst hielt. Auch einige trockne Ammoniaksalze, in Glas erhitzt, greifen, besonders Blei-haltiges, an, wenn sie eine stärkere Säure halten, z. B. ein Gemenge von salz- und salpeter-saurem Ammoniak, SILLIMAN, oder einfach- oder zweifach-schwefelsaures Ammoniak. MARCHAND (*Pogg.* 42, 556).

3. Kali- und Natron-Lauge lösen die Kieselerde des Glases um so leichter auf, je heifser und concentrirter sie sind. Auch in der Kälte löst die Lauge aus der Glasflasche, in der sie aufbewahrt wird, etwas auf, und veranlasst öfters Zerreifsen derselben (II, 14, unten). Selbst Ammoniak greift manches Glas an; eine Flasche aus Flintglas, welche wässriges kohlensaures Ammoniak enthielt, wurde so zerbrechlich, dass beim Schütteln Stücke abfielen. GRIFFITHS.

4. Bleioxyd-haltendes Glas schwärzt sich aufserdem beim Erhitzen in der Lampenflamme oder im Wasserstoffgas, durch Reduction des Bleies, und mit Hydrothion durch Bildung von Schwefelblei. Daher läuft GUINANDS Flintglas in Wohnungen an. FARADAY. Eine Flasche von französischem Glas, in welcher Hydrothion-Ammoniak aufbewahrt wurde, erhielt durch Bildung von Schwefelblei Metallglanz. BISCHOF (*Br. Arch.* 17, 242).

Krystallisirtes oder entglastes Glas.

a. Manches Glas, langsam im Glashafen abgekühlt, zerfällt in einen, in undurchsichtigen Säulen und Nadeln krystallisirten und in einen glasig bleibenden Theil. Nach der folgenden Untersuchung von DUMAS scheint es, dass der krystallisirende Theil Natron an den glasig bleibenden abtritt.

	Krystallisirter Theil.	Glasig gebliebener Theil.
NaO	14,9	19,8
CaO	12,0	12,0
AlO^3	4,9	3,5
SiO^2	68,2	64,7
	100,00	100,0

b. *Reaumürsches Porcellan.* — Viele Glasarten, mehrere Stunden lang in einer Hitze erhalten, bei welcher sie weich werden, z. B. im Töpferofen, gehen in einen porcellanartigen Zustand über. — Am meisten ist hierzu das Buttel-Glas geneigt, wohl wegen gröfsern Gehalts an Alaunerde; hierauf folgt schlechteres grünes Fensterglas; auch Kalkreicheres weifses Glas ist dieser Umwandlung fähig, aber nicht reines kieselsaures Kali oder Natron, so wie Bleioxyd-haltendes Glas. Lewis, Dartigues.

Die Entglasung erfolgt sowohl, wenn man das Glasgefäfs innen und aufsen mit einem unschmelzbaren Pulver, dem *Cäment*, umgibt, welches sein Zusammensinken hindert, wie mit Sand, Sand und Gyps, Beinasche, Thon, Ziegelmehl, Kalk, Eisenoxyd, Kohle oder Rufs, als auch beim Erhitzen für sich, nur langsamer. Lewis, Dartigues, Morveau. Sie erfolgt auf dieselbe Weise mit Glas, welches von einem Lavastrom umhüllt wird. Morveau. — Entweder ist diese Umwandlung mit Dartigues blofs von einem Uebergange der in ihrer Zusammensetzung unverändert bleibenden amorphen Glasmasse in den krystallisirten Zustand abzuleiten, sofern der anhaltende weiche Zustand den Atomen Gelegenheit gibt, sich zu Krystallmoleculen zu vereinigen. Oder es ist mit Lewis, Morveau und Dumas anzunehmen, dass das Glas bei dieser Umwandlung zugleich Alkali verliert, welches beim Glühen des Glases für sich verdunstet, beim Glühen zwischen einem Pulver von diesem aufgenommen wird; zugleich nimmt Dumas an, dass das im Glase enthaltene Mangan- und Eisen-Oxydul in Oxyd übergeht. Nach Lewis backt der das Glas als Cäment umgebende Sand zusammen, weil er Alkali aufnimmt. Dumas fand in einem entglasten Buttelglas blofs 2 Proc. Kali (neben 27,4 Kalk, 6,6 Mangan- und Eisen-Oxyd, 12,0 Alaunerde und 52,0 Kieselerde); auch spricht für diese Ansicht das Verhalten des Reaumürschen Porcellans beim Schmelzen, s. u.

Bei dieser Umwandlung sind folgende Grade zu unterscheiden: 1. Zuerst wird das Glas trübe und blau bei auffallendem, gelb bei durchfallendem Lichte, Lewis, Fournet, zeigt aber noch glasigen *Bruch*. Die blaue Färbung zeigt sich auch auf der Bruchfläche, rührt also nicht von Oxydation her. Fournet. Die Trübung rührt ohne Zweifel von der Ausscheidung feiner Theilchen her, deren Zusammensetzung von der der übrigen Glasmasse verschieden ist. Aehnlich verhält sich manche Eisenschlacke (vorzüglich kieselsaurer Alaunerde-Kalk); Schlacke, die bei raschem Abkühlen grün wird, wird bei langsamem, wenn sie auch aufsen grün ist, im Innern blau und bei durchfallendem Licht gelb; aber ihr Pulver erscheint wieder grün. Hiermit hängt die Erscheinung zusammen, dass die Probe, die man vor dem Löthrohr durch Auflösen von vielen Erden und mehreren schweren Metalloxyden in Borax oder Phosphorsalz erhält, beim raschen Abkühlen klar bleibt, dagegen beim *stofsweisen Blasen* oder *Flattern*, wodurch sie längere Zeit in dem weichen Zustande erhalten wird, bei welchem sich krystallische Verbindungen erzeugen und ausscheiden können, trübe wird. Fournet (*Ann. Chim Phys.* 79, 370; auch *J. pr. Chem.* 26, 321).

2. Hierauf bilden sich weifse undurchsichtige Nadeln, von der innern und äufsern Oberfläche des Glases ausgehend, und zuletzt in der Mitte des Glases zusammentretend. Die Gränze des Zusammentritts ist oft durch eine braune Linie bezeichnet. Die so weit umgewandelte Masse ist das Reaumürsche Porcellan. Es hat, zwischen Pfeifenthon gebrannt, eine glatte, zwischen Kalk oder Beinasche gebrannt, eine rauhe, runzlige oder blasige Oberfläche. Zwischen Kohlenpulver gebrannt, erscheint es oberflächlich schwarz oder grau. Lewis. Es ist weifs und fast undurchsichtig, zeigt auf dem Bruche ein stänglich fasriges Gefüge, ist specifisch schwerer als Glas; ist so hart, dass es Glas und bisweilen selbst Bergkrystall ritzt und am Stahl Funken gibt; es springt nicht so leicht durch Temperaturwechsel, wie Glas, und selbst Porcellan, und leitet die Wärme und Elektricität besser als Glas, daher es, nicht

isolirt, beim Reiben nicht elektrisch wird. Es eignet sich zu Gefäfsen als Stellvertreter des Porcellans. Es schmilzt viel schwieriger, als Glas, und zwar zu einem weifsen oder grauen, blofs an den Kanten durchscheinenden Schmelz von muschligem Bruch; härter als Glas, aber weicher als Reaumürsches Porcellan. Sein spec. Gew. verhält sich zu dem des nicht geschmolzenen Reaumurschen Porcellans = 2,625 : 2,801. Durch Reiben wird es nicht elektrisch. Morveau.

3. Setzt man das Brennen zu lange fort, so geht die stänglich faserige Absonderung, indem die Fasern durch Risse getrennt werden, in eine mehr feinkörnige, dann in eine grobkörnige über und das Ganze wird locker, graulich, und noch viel weniger schmelzbar. Wenn das Porcellan aus dem faserigen Zustande in den körnigen überzugehen angefangen hat, so lässt es sich im Essenfeuer noch schmelzen, zu einer perlfarbigen schwammigen Masse, die grünes Glas eingemengt enthält. Ist es ganz feinkörnig geworden, so schmilzt es zu einem schwammigen Klumpen. Aber grobkörnig gewordenes schmilzt nicht mehr im Essenfeuer, backt aber zu einer besonders harten Masse von dichtem Bruche zusammen. Lewis (*Physikal. chem. Abhandlung, übers. v. Krünitz,* 1, 425); vergl. auch Dartigues (*Ann. Chim.* 50, 325; auch *Schw.* 2, 112); Guyton Morveau (*Ann. Chim.* 83, 113; auch *Schw.* 2, 137).

B. *Kohlensaures Kieselerde-Natron.* — Kochendes wässriges kohlensaures Natron löst die nicht zu stark geglühte Kieselerde und ihr Hydrat sehr reichlich auf, und verliert sie wieder beim Erkalten in gallertartiger Gestalt. Pfaff (*Schw.* 29, 383). Ist der Kieselerde Alaunerde beigemengt, so bleibt diese, mit einem grofsen Theil der Kieselerde und mit Natron verbunden, ungelöst. Forchhammer (*Pogg.* 35, 335).

C. Die Kieselerde löst sich in schmelzendem Borax langsam, aber völlig zu einem klaren, strengflüssigen Glase auf.

D. Phosphorsalz löst beim Schmelzen vor dem Löthrohr nur sehr wenig Kieselerde auf; beim Erkalten bleibt das Glas klar. Der ungelöst bleibende Theil der Kieselerde erscheint als eine durchscheinende, aufgequollene Masse. Berzelius.

E. *Fluor-Siliciumnatrium.* — Bildet sich, gleich der Kaliumverbindung, beim Vermischen der Kieselflusssäure mit wässrigem Natron oder einem wässrigen Natronsalze, Scheele, Berzelius, und fällt leichter, als jene, nieder, ohne Regenbogenfarben zu zeigen. Der auf dem Filter gesammelte gallertartige Niederschlag zerfällt beim Trocknen zu einem weifsen Mehle; krystallisirt beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung in kleinen, glänzenden, wahrscheinlich regelmäfsig, 6seitigen, gerade abgestumpften Säulen. Berzelius.

	Krystallisirt.		Oder:			Berzelius.
Na	23,2	24,60	NaO	31,2	33,09	32,844
Si	15	15,91	SiO^2	31	32,87	31,600
3 F	56,1	59,49	3(F—O)	32,1	34,04	33,215
NaF,SiF^2	94,3	100,00		94,3	100,00	97,659

Schmilzt vor dem Glühen und verhält sich im Feuer gleich dem Fluor-Siliciumkalium; doch verliert es die ersten Antheile des Fluorsiliciums leichter, gesteht dann und ent-

wickelt das übrige erst in starker Hitze. Wenn man in den glühenden Tiegel Stücke von kohlensaurem Ammoniak wirft, so wird das Fluorsilicium zwar leichter verflüchtigt, doch bleibt dann beim Rückstande Kieselerde. Beim Erhitzen mit Kalium zerfällt es in Fluornatrium, Fluorkalium und Silicium. Es wird durch Digestion mit wässriger Boraxsäure zwar zersetzt, doch scheidet sich lange nicht alle Kieselerde ab. Beim Kochen mit wässrigem kohlensauren Natron erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Kohlensäure und gallertartigem Gestehen der Flüssigkeit. — Viel leichter in Wasser löslich, als die Kaliumverbindung, besonders in heifsem. Ueberschuss von Säure vermehrt nicht die Löslichkeit. Berzelius.

F. *Kieselerde-haltendes Fluornatrium.* — Fluornatrium schmilzt mit Kieselerde bei einer Temperatur zusammen, in welcher es für sich nicht schmelzbar ist. Die Masse entwickelt in starker Glühhitze kein Fluorsiliciumgas. Berzelius.

G. *Kali-Natron-Wasserglas.* — 1 At. kohlensaures Kali und 1 At. kohlensaures Natron schmilzt mit 6 At. Kieselerde bei schwacher Glühhitze zu einem klaren Glase, welches gepulvert sich in kochendem Wasser zu einer Flüssigkeit löst, welche dünner ist, als die Lösung des Kaliwasserglases. Döbereiner (*Pogg.* 15, 243).

Silicium und Lithium.

Fluor-Siliciumlithium. — LF, SiF^3. Schiefst aus der Auflösung in Kieselflusssäure in kleinen, durchscheinenden Körnern an, unter dem Mikroskop 6seitige Säulen darstellend. Schmeckt schwach säuerlichbitter. Schmilzt in der Glühhitze und behält hartnäckig sein Fluorsilicium. Aeusserst schwer in reinem Wasser löslich, leichter in solchem, welches Säure hält. Berzelius.

Silicium und Baryum.

A. *Kieselsaurer Baryt.* — 1 Th. Kieselerde liefert, mit $\frac{1}{4}$ Baryt weifsgeglüht, eine weifse brüchige, — mit $\frac{1}{3}$ Baryt eine harte, brüchige, an den Kanten durchscheinende, — mit $\frac{1}{2}$ Baryt eine geschmolzene, porose, porcellanartige, — mit 1 Baryt eine harte, nicht geschmolzene, — mit 2 oder 3 Baryt eine geschmolzene, porose, porcellanartige, — mit 4 Baryt eine an den Rändern geschmolzene, fast undurchsichtige Masse. Bei 2 Baryt und darüber ist die Verbindung in Säuren löslich. Kirwan. Nach Vauquelin gibt 1 Th. Kieselerde mit 3 Baryt eine hellgrüne, zusammenhängende, in Säuren lösliche Masse.

B. *Fluor-Siliciumbaryum.* — Ein Gemisch aus wässriger 3fach-flusssaurer Kieselerde und salzsaurem Baryt erscheint anfangs klar, setzt aber nach kurzer Zeit viele kleine, harte Krystalle ab. Gay-Lussac u. Thénard. Fast aller Baryt wird gefällt, nur eine Spur bleibt in der Salzsäure gelöst. Mischt man die Lösungen kochend, so erhält man beim Erkalten etwas gröfsere, aber immer nur mikroskopische Krystalle, welche Säulen mit scharfer Zuspitzung sind. Berzelius. — Die Verbindung zerfällt beim Glühen leicht in Fluorsiliciumgas und zurückbleibendes Fluorbaryum.

Mit Vitriolöl geglüht, lässt sie 82,933 Proc. schwefelsauren Baryt. Sie löst sich sehr schwer in Wasser, etwas besser in heifsem, nicht besser in Salzsäure haltendem. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
BaF	87,3	62,49	62,255
SiF^2	52,4	37,51	37,745
BaF,SiF^2	139,7	100,00	100,000

C. *Kieselsaures Baryt-Kali.* — Beim Vermischen der Kieselfeuchtigkeit mit Barytwasser fällt dieses Salz nieder, welches nach DALTON gleiche Atome Baryt und Kali enthält.

Silicium und Strontium.

A. *Kieselsaurer Strontian.* — 1 Th. Kieselerde schmilzt mit gleichviel Strontian theils zu einem bernsteinfarbigen Glase, theils zu einem schwarzen und weifsen Schmelz zusammen. KIRWAN. — Mit 3 Strontian bildet sie eine graue, zusammenhängende, klingende Masse, welche fast geschmacklos ist, sich nur wenig in Wasser, leicht in wässrigen Säuren auflöst. VAUQUELIN. — Kohlensaurer Strontian verwandelt sich in Kieselfeuchtigkeit in harten gewässerten kieselsauren Strontian. KUHLMANN.

B. *Fluor-Siliciumstrontium.* — Die Lösung des kohlensauren Strontians in Kieselflusssäure liefert beim Abdampfen und Erkalten Wasser-haltende, kurze, rhombische Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, die auf die beiden scharfen Seitenkanten gesetzt sind. Die Krystalle verwandeln sich beim Erhitzen in die undurchsichtige trockne Verbindung. Bei ihrem Auflösen in Wasser bleibt eine geringe Menge eines basischen Salzes ungelöst, während die Lösung überschüssige Säure halt. In gesäuertem Wasser lösen sie sich leicht und ohne Zersetzung. BERZELIUS.

C. *Kieselsaures Strontian-Kali.* — Durch Fällung der Kieselfeuchtigkeit mittelst Strontianwassers. DALTON.

Silicium und Calcium.

A. *Kieselsaurer Kalk.* — a. *Halb.* $2 CaO,SiO^2$. — Durch heftiges Weifsglühen von 1 At. reinem Quarz und 2 At. Marmor im Kohlentiegel in SEFSTRÖMS Gebläseofen (I, 490). Das Gemenge schmilzt nicht; bei etwas weniger Marmor erhält man eine geschmolzene Masse, die, so wie man sie herausnimmt, in 1 Minute, ohne Gewichtsveränderung, aus einander fällt, und die 58,77 Proc. Kalk auf 41,10 Kieselerde hält. SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 145).

b. *Einfach.* — Findet sich als *Tafelspath* oder *Wollastonit.* — Xsystem 2 u. 1gliederig; mit 2, den Flächen der rhombischen Säule entsprechenden Blätterdurchgängen, von 95° 18' und 84° 42'; spec. Gew. 2,8 bis 2,9; von der Härte des Apatits. Weifs, durchscheinend; schmilzt vor dem Löthrohr schwierig zu einem halb-durchsichtigen Glase, wird, roh oder geglüht, durch Salzsäure völlig zersetzt, unter

Abscheidung von Kieselgallerte. — WALCHNER (*Schw.* 47, 245) fand im Gestelle eines Hoheisenofens *künstlichen Tafelspath*, von blättrigem Bruche, grauweifs, durchscheinend, ebenfalls durch Salzsäure zersetzbar, jedoch 7,8 Proc. Alaunerde haltend. — Durch Zusammenschmelzen im Essenfeuer erhält man eine blaugraue, schwach durchscheinende, dem Chalcedon ähnliche Masse von 2,86 spec. Gew. und theils splitterigem, theils krystallischen Bruche. SEFSTRÖM.

	Tafelspath.		H. ROSE.	STROMEYER.
CaO	28	47,46	47,35	47,412
SiO^2	31	52,54	52,65	51,445
MnO 0,257, FeO 0,401, HO 0,076				0,734
CaO,SiO^2	59	100,00	100,00	99,591

Kieselerdehydrat fällt aus Kalkwasser ein dem Tafelspath ähnliches Pulver. FUCHS.

c. *Anderthalb.* — $2CaO,3SiO^2$. — 2 At. Marmor mit 3 At. Quarz im Essenfeuer. Schmilzt viel leichter als b, von 2,74 spec. Gew., übrigens b im Aeufsern völlig ähnlich, doch etwas zerbrechlicher. SEFSTRÖM.

d. *Zweifach.* — $CaO,2SiO^2$. — *α. Trocken.* — 1 At. Marmor mit 2 At. Quarz im Essenfeuer gibt eine schwierig schmelzende Masse, deren unterer dichterer Theil reicher an Kieselerde ist, als der obere, schwammige. SEFSTRÖM.

β. Einfach gewässert. — $CaO,2SiO^2,Aq$. — Hierher scheint der *Dauburit* von SHEPARD (*Sill. amer. J.* 25, 137) zu gehören.

γ. Zweifach gewässert. — *Okenit* oder *Dysklasit.* Strahlig und faserig, von 2,28 spec. Gew.; weifs, perlglänzend; schmilzt vor dem Löthrohr unter Aufschäumen zu porcellanartiger Masse; gibt mit Borax farbloses Glas, löst sich schwer und unvollständig in Phosphorsalz; wird als Pulver leicht von kalter Salzsäure zersetzt (nach dem Glühen nicht mehr), unter Ausscheidung gallertartiger Kieselerdeflocken. v. KOBELL (*Kastn. Arch.* 14, 333).

	Okenit.		v. KOBELL.
CaO	28	25,92	26,59
$2SiO^2$	62	57,41	55,64
2HO	18	16,67	17,00
Alaunerde und Eisenoxyd			0,53
$CaO,2SiO^2+2Aq.$	108	100,00	99,76

e. *Dreifach.* — $CaO,3SiO^2$. — 1 At. Marmor schmilzt mit 3 Quarz zu einer homogenen, blasigen, perlgrauen Masse zusammen. SEFSTRÖM.

Kreide, Gyps, selbst phosphorsaurer Kalk zersetzen wässriges, kieselsaures Kali oder Natron in kohlensaures u. s. w. Alkali und in gewässerten kieselsauren Kalk, welcher auf ihrer Oberfläche eine harte politurfähige Masse bildet, aber an der Luft leicht abfällt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 220).

Wassermörtel oder hydraulischer Mörtel.

Ein breiartiges Gemenge von Kalk, Kieselerde und Wasser, welches unter Wasser allmälig zu Krystallwasser-haltendem kieselsauren Kalk, zu einer zeolithartigen Verbindung, erhärtet. Je nach der Natur der Materialien können sich diesem Salze auch kieselsaurer Alaunerdekalk, kieselsaure Alaunerde-Bittererde u. s. w. beimengen. Die Kieselerde muss sich in einem solchen Zustande befinden, dass sie fähig

ist, auf nassem Wege eine Verbindung mit dem Kalk einzugehen. — Zur Bereitung dieses Wassermörtels mengt man entweder reinen (*fetten*) Kalk, nach dem Brennen zu Brei gelöscht, mit schicklichen Kieselerde-haltenden Materialien, den *Cämenten*, oder man brennt natürliche oder künstliche Gemenge des Kalks mit Kieselerde-haltenden Stoffen und verarbeitet den so erhaltenen *magern* Kalk mit Wasser.

A. *Fetter Kalk mit Cäment.* — Man nimmt 4 bis 5 Theile fein gepulvertes Cäment auf 1 Th. Kalk, den man entweder vor oder nach dem Mengen mit dem Cäment löscht; das Gemenge, welches einen steifen Teig bildet, wird entweder erst einige Stunden der Luft dargeboten, oder sogleich unter Wasser gebracht, und 3 Monate darunter gelassen. Mancher Mörtel fängt in 1 Tage, anderer erst in mehreren Tagen zu erhärten an, aber der später erhärtende wird oft gerade fester. Gröfsere Wärme begünstigt die Wirkung. Quarz, noch so fein gepulvert, geht in 3 Monaten keine Verbindung mit dem Kalkbrei ein. Fuchs. (Ein sehr kleiner Theil der Kieselerde des Quarzes wird nach Petzhold (*J. pr. Chem.* 16, 96) vom Kalk aufgenommen). 8 Th. Quarzpulver, mit 1 Th. Kalkpulver innig gemengt und bis zum Zusammensintern geglüht, gibt jedoch ein Cäment, von welchem 5 Th. mit 1 Th. Kalk (durch Wasser gelöscht) langsam, aber sehr fest erhärtet. Der meiste Opal gibt ein ziemlich gutes Cäment; eben so aus Kieselfeuchtigkeit durch Salmiak gefällte Kieselerde. Natrolith, Analcim und Stilbit geben ein gutes Cäment; nach dem Glühen sind sie wirkungslos. — Trass, Puzzolane, bis zur anfangenden Schmelzung gebrannter Ziegelthon, je nach seiner Natur verschieden hart gebrannter Töpferthon (mancher bedarf des Glühens mit Kalk), gelind geglühte Porcellanerde von Passau und die meiste Hohofenschlacke geben ein sehr gutes Cäment. Aus manchem Thon wird hierbei Kali frei. Pechstein, Obsidian und Bimsstein geben ein Cäment von mittlerer Härte, brauchen jedoch lange Zeit zum Erhärten. Feldspath gibt erst in 5 Monaten einen Mörtel von geringem Zusammenhalt; nach dem Schmelzen für sich und noch mehr nach dem Schmelzen mit etwas Kalk ist er wirksamer. Glas verhält sich wie geschmolzener Feldspath. Ungeglühter Prehnit ist unwirksam, stark geglühter gibt ein gutes Cäment. Sehr schlecht eignen sich, selbst nach dem Glühen, Bittererde-reiche kieselsaure Salze, wie Speckstein, Talk, Tremolit, Diopsid; in ihnen ist die Kieselerde schon mit zu viel Bittererde und zum Theil auch Kalk verbunden, als dass sie aus dem Kalkbrei noch viel aufzunehmen vermöchte. Nur nach dem Schmelzen im Essenfeuer, wodurch er Funken gebend geworden ist [und aus dem Tiegel Kieselerde und Alaunerde aufgenommen hat?], gibt der Speckstein einen ziemlich guten Mörtel. Tafelspath, selbst nach dem Brennen, Frischschlacke und Lievrit sind ohne Wirkung. — Mit diesen Cämenten erhärtet gebrannter und gelöschter Dolomit noch schneller und fester, als gebrannter Kalk. — Bei Anwendung solcher Fossilien, welche Kali, Natron oder Lithon halten, wird ein grofser Theil dieser Alkalien durch den Kalk in Freiheit gesetzt und ins Wasser übergeführt, besonders reichlich, wenn man mehr Kalk anwendet, als zur Bildung des Mörtels nöthig ist. So verhalten sich Natrolith, Analcim, Leucit, Feldspath (welcher 10 Proc. Kali entlässt), Lithonglimmer, Pechstein, Obsidian, Bimsstein, und mancher Thon. Gebrannter Dolomit treibt diese Alkalien noch besser aus, als gebrannter Kalk. (II, 344, oben).

Zur Erhärtung des Mörtels trägt auch die vom Wasser aus der Luft aufgenommene Kohlensäure ein wenig bei, wenigstens ist lange unter Wasser aufbewahrter Mörtel auf der Oberfläche am härtesten, und braust hier mit Säuren. Bei weichem Mörtel kann die Kohlensäure aber auch zersetzend wirken. — Gut erhärteter Mörtel ist so fest wie Kalkstein. Sein spec. Gew. ist um so geringer, je mehr er Wasser enthält, und der aus gefällter Kieselerde und Kalkbrei erzeugte ist daher am leichteste Er gibt mit Salzsäure eine Gallerte, sofern diese die mit dem Kalk verbundene Kieselerde abscheidet. Doch bleibt das Innere des Cäments

pulvers unverändert, vom erzeugten Mörtel eingehüllt und zusammengehalten. Fuchs.

B. *Natürliche oder künstliche Gemenge des Kalksteins mit Kieselerde haltenden Körpern.* a. *Natürliche Gemenge* oder *hydraulischer Kalkstein.* — Dies ist Mergel, d. h. ein Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Thon (gewässerter kieselsaurer Alaunerde). Er wirkt am besten, wenn er auf 3 Th. kohlensauren Kalk 1 Th. Thon hält. Beträgt der Thon viel weniger, so hat man nach dem Brennen und Löschen noch ein Cäment zuzusetzen, und umgekehrt gelöschten fetten Kalk, wenn die Menge des Thons im hydraulischen Kalk zu grofs ist. Je inniger die Natur den kohlensauren Kalk und Thon gemengt hat, desto besser. Beim Glühen des hydraulischen Kalks vereinigt sich der Kalk mit der Kiesel- und Alaun-erde des beigemengten Thons, so dass er dann mit Salzsäure Kieselgallerte gibt. Je mehr Thon vorhanden ist, desto schwächer hat man zu glühen, damit die Masse nicht schmelze. Ein Kalkstein jedoch, der weniger als 20 Proc. Thon hält, ist fast unschmelzbar. Der gebrannte hydraulische Kalk, gepulvert und mit Wasser zu einem Brei angemacht, erhärtet, indem der beim Brennen erzeugte kieselsaure Alaunerde-Kalk Krystallwasser aufnimmt. Auch wenn der Mergel so schwach gebrannt war, dass er noch Kohlensäure hält, erhärtet er, oft besonders schnell, sofern auch der halbkohlensaure Kalk Wasser bindet (II, 183). Fuchs (*Pogg.* 27, 591).

Analysen verschiedener Arten von Kalkmergel, die als hydraulischer Kalk dienen, auch desjenigen, von der Insel Sheppey, welcher das sogenannte *römische Cäment* liefert, von H. Meyer und Kersten (*J. pr. Chem.* 22, 405; 25, 317.)

Beim Auflösen des Mergels in verdünnter Salzsäure bleibt der Thon zurück. — Die meisten Mergelarten halten noch mehr Kali- und Natron-Salze, als der reine Kalkstein. Das Kali und Natron begünstigt die Verbindung der Kieselerde mit dem Kalk beim Brennen, indem es zuerst die Kieselerde aufnimmt und dann an den Kalk abtritt. Bei Abwesenheit eines löslichern Alkalis erfolgt die Verbindung des Kalks mit der Kieselerde beim Glühen unvollständiger. Daher erhält man einen bessern hydraulischen Kalk, wenn man den Mergel vor dem Glühen mit 5 Proc. Pottasche innig mengt. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 41, 220).

b. *Künstliche Gemenge.* — 4 Maafs Kreide mit 1 Maafs Thon. Berthier. 6 Maafs gelöschter Kalk mit 1 Maafs Thon. Vicat. Das innige Gemenge wird zu Kugeln geformt, gebrannt und gemahlen. In England brennt man ein Gemenge von Kreide und geglühtem Feuerstein. Der auf letztere Weise erhaltene hydraulische Kalk, gepulvert, löscht sich langsam mit Wasser, wird sehr zähe und erhärtet dann zu einer weifsen, feinkörnigen, harten, politurfähigen Masse, welche 51,9 Proc. Kalk, 3,4 Bittererde und Alaunerde, 15,0 verbundene Kieselerde (die sich bei der Behandlung der Masse mit Säuren gallertartig abscheidet), 1,4 unveränderten Kieselsand und 28,0 Wasser und Kohlensäure hält. Berthier.

Sowohl der natürliche als der künstliche hydraulische Kalk wird nach dem Pulvern und vor dem Löschen mit feinem Quarzsand gemengt, welcher auf 1 Th. hydraulischen Kalk bei Arbeiten unter der Erde, oder unter Wasser blofs $^2/_3$, bei Bewürfen von Mauern $2^1/_2$ Th. beträgt. Berthier.

Ueber hydraulischen Mörtel vergl. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 62; 44, 113); Vicat (*J. Phys.* 86, 189; *Ann. Chim. Phys.* 5, 387; 15, 365; 23, 69 u. 424; 32, 197; 34, 102; 66, 93).

Der *Luftmörtel* ist ein Gemenge von zu Brei gelöschtem reinen (fetten) Kalk mit feinem und gröbern Sand von Quarz, Kalkstein u. s. w., welche nicht chemisch auf den Kalk wirken. Die Erhärtung erfolgt theils durch das Austrocknen, theils durch die Anziehung von Kohlensäure.

B. *Borax- und kiesel-saurer Kalk.* — a. *Einfach-gewässert.* — *Datolith.* — $CaO,BO^3 + CaO,2SiO^2 + Aq$. Schiefe rhombische Säulen. Fig. 107 u. a. Gestalten. i : t = 91° 41′; u : u′ = 77° 30′. Spec. Gew 3,344 STROMEYER; in der Härte zwischen Feldspath und Apatit. Farblos, durchsichtig oder durchscheinend.

Verliert sein Wasser erst in starker Rothglühhitze, unter Verlust der Durchsichtigkeit. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht, unter Aufschäumen und grüner Färbung der Flamme zu einem farblosen Glase. Löst sich nur theilweise im Phosphorsalz. Löst sich in Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte.

b. *Zweifach gewässert.* — *Botryolith.* — $CaO,Bo^3 + CaO,2SiO^2 + 2Aq$. Nierenförmig, zartfaserig.

		Datolith.	STROMEYER.	RAMMELSBERG.			*Botryolith.*	RAMMELSB.
2 CaO	56	34,61	35,67	35,41	2 CaO	56	32,79	34,27
2 SiO^2	62	38,32	37,36	37,65	2 SiO^2	62	36,30	36,39
BO^3	34,8	21,51	21,26	21,24	BO	34,8	20,37	18,34
HO	9	5,56	5,71	5,70	2 HO	18	10,54	10,22
					Alaunerde und Eisenoxyd			0,78
	161,8	100,00	100,00	100,00		170,8	100,00	100,00

C. *Fluor-Siliciumcalcium.* — Man digerirt geschlämmten Flussspath und fein vertheilte Kieselerde mit verdünnter Flusssäure, oder man setzt zu dreifach flusssaurer Kieselerde so lange kohlensauren Kalk, als sich noch etwas löst, und dampft die Auflösung bei gelinder Wärme zum Krystallisiren ab. — 4seitige, schief abgestumpfte Säulen. — Lässt beim Glühen für sich 36,2 Proc. Fluorcalcium, und beim Glühen mit Schwefelsäure 63,69 Proc. schwefelsauren Kalk; entwickelt, mit der 6fachen Menge Bleioxyd geglüht, 16,21 Proc. Wasser. — Wird durch Wasser einem Theil nach in einen Rückstand von Kieselerde und Fluorcalcium, und in sich lösende Kieselflusssäure zersetzt, durch deren Vermittlung der andere Theil unzersetzt gelöst wird. Löst sich vollständig in Kieselflusssäure. Beim Abdampfen der Lösung erhält man die vorigen Krystalle wieder. Löst sich ohne Zersetzung in Salzsäure; wird aber beim starken Abdampfen der Lösung unter Entweichen von Kieselflusssäure und Bildung von salzsaurem Kalk zersetzt. Fügt man zu der frisch bereiteten Lösung in Salzsäure Ammoniak, so fällt Fluorcalcium mit Kieselerde nieder, während salsaures und phosphorsaures Ammoniak gelöst bleibt. BERZELIUS.

			Oder:			BERZELIUS.
Ca	20	18,33	CaO	28	25,67	26,40
Si	15	13,75	SiO^2	31	28,41	
3 F	56,1	51,42	3 (F—O)	32,1	29,42	
2 HO	18	16,50	2 HO	18	16,50	16,25
$CaF,SiF^2 + 2Aq$.	109,1	100,00		109,1	100,00	

D. *Kieselsaures Kalk-Kali.* — a. Vieles Glas hält diese 3 Stoffe.

b. Der Niederschlag, welchen Kalkwasser in Kieselfeuchtigkeit erzeugt, hält nach DALTON, aufser Kieselerde und Kalk, auch Kali.

c. *Apophyllit* (*Ichthyophthalm*, *Tesselit*, *Oxhaverit*). — Viergliedriges Xsystem. *Fig* 28, 29, 32 u. a. p : e = 119° 30′; q : e = 127° 59′; leicht nach p, schwieriger nach q spaltbar. Spec. Gew. 2,3335 HAUY. Farblos, durchsichtig, auf den Spaltungsflächen nach p perlglänzend. — Blättert sich vor dem Löthrohr auf und schmilzt dann leicht zu blasigem Glase. Zerfällt in Salzsäure anfangs in farbenspielende Schuppen, und löst sich dann unter Abscheidung der Kieselerde in Gestalt eines Schleims; wird nach dem Glühen nur schwierig durch Salzsäure zersetzt; nach dem Schmelzen und Pulvern etwas besser.

	Apophyllit.		BERZELIUS.	STROMEYER.	C. GMELIN.
KO	47,2	5,30	5,27	5,31	6,13
8 CaO	224	25,14	24,71	25,22	25,00
15 SiO^2	465	52,20	52,13	51,86	53,90
F — O	10,7	1,20	0,82		
16 HO	144	16,16	16,20	16,91	15,70
	890,9	100,00	99,13	99,30	100,73

F — O bedeutet hypothet. trockne Flusssäure; sie bildet mit 1 At. CaO 1 At. CaF. Hiernach ist die Formel des Apophyllits vielleicht: $KO,2SiO^2 + 6(CaO,2SiO^2) + CaO,SiO^2 + CaF + 16 Aq$.

D. *Kieselsaures Kalk-Natron.* — *Pektolith.* — Faserige Massen von sphärischer Oberfläche, von 2,69 spec. Gew. Wird durch gelindes Glühen weniger glänzend und leichter zerreiblich. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht, unter schwachem Blasenwerfen zu durchscheinendem Glase. Löst sich leicht in Borax zu klarem Glase, gibt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett. Wird in Stücken durch concentrirte Salzsäure erst in mehreren Tagen zersetzt, wobei es aus einander geht und gallertartige Ansätze zeigt; in Pulvergestalt wird es rascher zersetzt, wobei sich die Kieselerde nicht als Gallerte, sondern in schleimigen Flocken abscheidet. Gibt nach dem Glühen, und selbst nach dem Schmelzen, gepulvert, mit Salzsäure eine steife Gallerte. v. KOBELL (*Kastn. Arch.* 13, 385).

	Pektolith.		v. KOBELL.
KO			1,57
NaO	31,2	8,99	8,26
4 CaO	112	32,26	33,77
6 SiO^2	186	53,57	51,30
2 HO	18	5,18	3,89
Alaunerde mit Eisenoxyd			0,90
	347,2	100,00	99,69

$NaO,2SiO^2 + 4(CaO,SiO^2) + 2Aq$. Ein Theil des Natrons ist durch Kali vertreten. Nach BERZELIUS kommt im Pektolith etwas Fluor vor.

Verwandt hiermit ist WALKERS *Wollastonit*, welcher enthält: 5,55 Natron, 30,79 Kalk, 2,59 Bittererde, 1,18 Eisenoxyd und Alaunerde, 54,00 Kieselerde und 5,43 Wasser.

Silicium und Magnium.

A. *Kieselsaure Bittererde.* — a. *Halb.* — α. *Trocken.*

1. 2 At. Bittererde liefern mit 1 At. Kieselerde im 2stündigen heftigen Gebläsefeuer einen milchweifsen schwammigen Schmelz. SEFSTRÖM.

2. *Chrysolith* und *Olivin.* Findet sich auch häufig in den Meteorsteinen als *Meteor-Olivin.* Xsystem 2 und 2gliederig. *Fig.* 75 mit p-Fläche u. a. Gestalten. i : t = 131° 29′; y : m = 141° 40′; t : u = 114° 6′; u : m = 155° 54′; u¹ : u = 131° 48′; spaltbar nach t. HAUY. Spec. Gew. 3,33 bis 3,44; härter als Feldspath; durchsichtig, meistens gelb-

grün. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr. Der Chrysolith wird nicht durch Salzsäure zersetzt, aber durch Schwefelsäure, ohne jedoch eine Gallerte zu geben, v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 5, 214); der gepulverte Olivin zersetzt sich durch Salzsäure sehr leicht, und gibt damit eine Gallerte, BERZELIUS (*Jahresbericht* 15, 217).

			STROMEYER.		WALMSTEDT.	BERZELIUS.
			a	b	c	d
2 MgO	40	56,34	50,13	50,49	44,87	47,35
FeO			9,19	8,17	15,38	11,72
SiO^3	31	43,66	39,73	40,09	40,16	40,86
MnO			0,09	0,20	0,10	0,43
NiO			0,32	0,37		
Al^2O^3			0,22	0,19	0,10	
SnO^2 mit CuO						0,17
2 MgO,SiO^3	71	100,00	99,68	99,51	100,61	100,53

a ist orientalischer Chrysolith; — b Olivin aus dem Basalt des Vogelsbergs; — c Olivin der Somma; — d Olivin, das sibirische Meteoreisen von PALLAS begleitend. — Ein bald geringerer, bald grösserer Theil der Bittererde wird durch Eisenoxydul vertreten, welches im *Hyalosiderit*, der übrigens die Krystallform des Chrysoliths zeigt, und mit Salzsäure Gallerte liefert, nach WALCHNER 28,49 Proc. beträgt.

β. *Gewässert.* — *Villarsit.* — Xsystem 2 und 2gliederig. *Fig.* 42; stumpfer Winkel der rhombischen Basis ($u^1 : u$) = 119° 59'. Gelbgrün, körnig. DUFRÉNOY (*Compt. rend.* 14, 698).

	Villarsit.		DUFRÉNOY.
4 MgO	80	52,98	47,37
2 SiO	62	41,06	39,60
HO	9	5,96	5,80
KO 0,46; CaO 0,53; MnO 2,42; FeO 3,59			7,00
2(2MgO,SiO^3)+Aq.	151	100,00	99,77

b. *Zweidrittel kieselsaure Bittererde.* — α. *Zweifachgewässert.* — *Edler Serpentin* oder *Ophit* (nebst *Marmalith*, *Pikrolith*, und *schillerndem Asbest* von Reichenstein. — *Serpentin:* dicht, von 2,5 bis 2,6 spec. Gew. und der Härte des Kalkspaths. Durchscheinend, meistens grün. Fettglänzend; fettig anzufühlen. Gibt, im Kolben erhitzt, Wasser, und wird undurchsichtig. Schmilzt vor dem Löthrohr höchstens an den Kanten zu weifsem Schmelz; gibt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett; schmilzt mit weniger kohlensaurem Natron zusammen, doch schwierig; gibt mit mehr eine aufgeschwollene unschmelzbare Masse. Röthet sich beim Glühen mit Kobaltlösung.. Löst sich als Pulver in concentrirter Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte, leichter in Schwefelsäure unter Abscheidung der Kieselerde in Gestalt eines schleimigen Pulvers. — Der *Pikrolith* ist faserig, zeigt übrigens dieselben Verhältnisse. — Der *schillernde Asbest* ist faserig, seidenglänzend. Vor dem Löthrohr runden sich nur seine feinsten Fasern ab. Er wird durch concentrirte Salzsäure leicht und vollkommen zersetzt, wobei die Kieselerde in der Form der Fasern mit Seidenglanz bleibt. v. KOBELL.

			Hartwall.	Mosander.		Lychnell.	
			a	b	c	d	e
3 MgO	60	42,86	41,66	44,20	40,64	42,41	41,25
2 SiO^2	62	44,28	42,97	42,34	41,95	41,58	41,67
2 HO	18	12,86	12,02	12,38	11,68	11,29	13,80
FeO			2,48	0,18	2,22	2,17	1,64
Al^2O^3			0,87		0,37	Spur	
CO^2				0,87	3,42	2,38	1,37
	140	100,00	100,00	99,97	100,28	99,73	99,73

	Lychnell.		Stromeyer.	v. Kobell.
	f	g	h	c
MgO	42,16	33,44	37,16	40,00
SiO^2	42,16	40,98	41,66	43,50
HO	12,33	12,86	14,72	13,80
FeO	1,98	8,72	4,05	2,08
Al^2O^3		0,73		0,40
CO^2	1,03	1,73	MnO 2,25	
	99,66	98,46	99,84	99,78

$3MgO,2SiO^2 + 2Aq$ oder $2(MgO, SiO^2) + (MgO, 2Aq)$. — a ist edler Serpentin von Snarum; — b von Gullsjö; — c von Fahlun; — d von Swärdsjö; — e Marmalith von Hoboken; — f gemeiner Serpentin von Sala; — g Pikrolith von Taberg; — h Pikrolith von Philipstad; — i schillernder Asbest von Reichenstein. Ein Theil der Bittererde ist durch Eisenoxydul vertreten, besonders im Pikrolith. Die Kohlensäure rührt von beigemengtem Magnesit her; in der unter c, d, e, f und g angegebenen Menge von Kohlensäure ist auch Bitumen begriffen.

β. *Dreifach gewässert.* — 1. *Deweylith*, $3MgO,2SiO^3 + 3Aq$. — Von 2,2474 spec. Gewicht, amorph. Thomson. — 2. *Hydrophit.* — $(2MgO, FeO + 2SiO^2) + 3Aq$. Von 2,65 spec. Gew.; weich, grün, serpentinartig, vor dem Löthrohr nicht schmelzbar. Svanberg (*Jahresber.* 20, 216).

		Deweylith.	Thomson.
3 MgO	60	40,27	40
2 SiO^2	62	41,61	40
3 HO	27	18,12	20
	149	100,00	100

		Hydrophit.	Svanberg.
2 MgO	40	24,36	21,08
MnO			1,66
FeO	35,2	21,44	22,73
2 SiO^2	62	37,76	36,19
3 HO	27	16,44	16,08
Al^2O^3			2,89
VO^3			0,12
	164,2	100,00	100,75

c. *Dreiviertel kieselsaure Bittererde.* — *Gewässert.* — a. Der *Antigorit* ist $4MgO, 3SiO^2 + Aq.$, oder genauer, sofern ein Theil der Bittererde durch Eisenoxydul ersetzt ist, $(10MgO, 2FeO + 9SiO^2) + 3Aq$. vgl. Schweizer (*Pogg.* 49, 595).

b. Der *Schillerspath* scheint zu sein: $4MgO, 3SiO^2 + 3Aq$, oder $MgO, 3Aq + 3(MgO, SiO^2)$; doch ist auch hierin ein großer Theil der Bittererde durch Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalk vertreten. vgl. Köhler (*Pogg.* 11, 192).

d. *Einfach-kieselsaure Bittererde.* — α. *Trocken.* — 1. 1 At. Bittererde und 1 At. Kieselerde geben im 2stündigen heftigen Gebläsefeuer ein perlglänzendes, fast weißes Email, äußerlich krystallisch. Sefström.

2. Der *Asbest von Koruk*, von LAPPE (*Pogg.* 35, 486) untersucht und das Bisilicate of Magnesia von THOMSON scheinen hierher zu gehören.

			LAPPE.	THOMSON.
MgO	20	39,22	31,38	36,52
SiO^2	31	60,78	58,48	56,64
CaO			0,04	
FeO			9,22	Fe^2O^3 2,46
MnO, CaO, Al^2O^3, PO^5			0,88	Al^2O^3 6,07
MgO, SiO^2	51	100,00	100,00	101,69

β. *Gewässert.* — 1. *Pikrosmin.* — 2 u. 2gliederiges Xsystem; nicht in Krystallen gefunden, aber nach den Blätterdurchgängen *Fig.* 74 entsprechend; leicht spaltbar nach m, weniger nach t, u und i. i : i = 117° 49′; u' : u = 53° 8′. Auf der Spaltungsfläche m perlglänzend, auf den übrigen glasglänzend; hellgrüngrau, an den Kanten durchscheinend; etwas weicher als Kalkspath, von 2,66 spec. Gew. HAIDINGER. Entwickelt beim Glühen Wasser, wobei er zuerst schwarz, dann weifs wird. Schmilzt nicht, aber erhärtet vor dem Löthrohr. Löst sich in Borax, und, mit Hinterlassung eines Kieselskeletts, in Phosphorsalz; gibt mit kohlensaurem Natron eine trübe halbgeschmolzene Masse; röthet sich beim Glühen mit Kobaltlösung. MAGNUS (*Pogg.* 6, 53).

			MAGNUS. *Pikrosmin.*
2 MgO	40	36,04	33,35
2 SiO^2	62	55,85	54,89
HO	9	8,11	7,30
MnO	. .	. .	0,42
Fe^2O^3	. .	. .	1,40
Al^2O^3	. .	. .	0,79
2(MgO, SiO^2)+Aq	111	100,00	98,15

2. *Pikrophyll* und *Aphrodit* oder *Meerschaum von Longbanshyttan.* *Pikrophyll:* derb, blättrig, von 2,73 spec. Gew., weicher als Kalkspath; schimmernd, dunkelgraugrün, dem Serpentin ähnlich. Gibt beim Glühen Wasser und wird weifs, behält aber seinen Glanz. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; färbt sich, mit Kobaltlösung geglüht, schmutzigroth. SVANBERG (*Pogg.* 50, 662).

			SVANBERG. *Pikrophyll.*	BERLIN. *Aphrodit.*
CaO	. .	. .	0,78	
3 MgO	60	35,09	30,10	33,72
MnO	. .	. .	Spur	1,62
FeO	. .	. .	6,86	0,59
3 SiO^2	93	54,38	49,80	51,55
2 HO	18	10,53	9,83	12,32
Al^2O^3	. .	. .	1,11	0,20
3 (MgO, SiO^2+2 Aq	171	100,00	98,48	100,00

Wegen des gröfsern Wassergehaltes betrachtet BERLIN den Aphrodit = 4(MgO, SiO^2) + 3 Aq.

e. *Fünf-viertel kieselsaure Bittererde.* — *Talk:* Rhombische und 6seitige Tafeln, u' : u ungefähr = 120°, leicht nach der Basis spaltbar; spec. Gew. 2,65 bis 2,74; weicher als Gyps; fett anzufühlen; auf den Spaltungsflächen perlglänzend; durchscheinend. Blättert sich vor dem Löthrohr auf, und wird hart, ohne zu schmelzen; gibt mit Phosphorsalz ein trübes Glas nebst Kieselskelett; gibt mit wenig

kohlensaurem Natron eine halbgeschmolzene Schlacke, mit mehr ein klares Glas; färbt sich mit Kobaltlösung blass fleischroth. Wird weder vor noch nach dem Glühen durch Salzsäure oder Vitriolöl merklich angegriffen.

Talk.			v. Kobell.		Klaproth.	Wackenroder.
			a	b	c	d
4 MgO	80	34,04	32,4	31,92	30,50	33,03
5 SiO^2	155	65,96	62,8	62,80	62,00	61,97
FeO	.	.	1,6	1,10 Fe^2O^3	2,50	0,74
Al^2O^3	.	.	1,0	0,60 KO	2,75	
HO	.	.	2,3	1,92	0,50	3,48
	235	100,00	100,1	98,34	98,25	99,22

Lässt sich betrachten als $2(MgO,SiO^2) + (2MgO,3SiO^2)$. — a ist Talk vom Greiner; — b von Proussiansk in Sibirien; — c ist blättriger Talk vom Gotthard; das Eisenoxydul von a und b hält etwas Titanoxyd; — d ist ein chinesisches Schnitzwerk, von 2,747 spec. Gew.; von mattem, unebenen, splitterigen Bruche; blassroth, durchscheinend; wird vor dem Löthrohr erst schwarz, dann weifs und hart, und schmilzt wenig an den Kanten; löst sich langsam und klar in Borax; schwer in Phosphorsalz, mit Kieselskelett; in kohlensaurem Natron unter Aufschäumen zu undurchsichtiger Schlacke. Wird durch Salz- oder Schwefel-Säure stark, aber unvollständig angegriffen [hierin also vom Talk verschieden]. Wackenroder.

f. *Vierdrittel kieselsaure Bittererde.* — *Speckstein.* — Dicht, von unebenem splittrigen Bruche, und 2,6 spec. Gewicht; weich, fettig anzufühlen; schwach durchscheinend. Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten zu weifsem Schmelz; färbt sich, mit Kobaltlösung geglüht, blassroth. Nicht durch Säuren zersetzbar.

			Lychnell.			
Speckstein.			a	b	c	d
3 MgO	60	32,61	33,42	30,23	27,70	34,30
4 SiO^2	124	67,39	66,53	66,70	64,53	63,13
KO						
FeO	.	.	Spur	2,41	6,85	2,27
Al^2O^3						
HO	.					
	184	100,00	99,95	99,34	99,08	99,70

$MgO,SiO^2 + 2MgO,3SiO^2$. — Speckstein a ist aus China, — b vom Mont-Caunegon, — c aus Schottland, — d von Sala.

g. *Anderthalb kieselsaure Bittererde.* α. *Trocken.* — 2. At. Bittererde geben mit 3 At. Kieselerde im 2stündigen heftigen Essenfeuer einen ähnlichen Schmelz, wie zu gleichen Atomen (II, 378), nur krystallischer, und weniger gut geflossen. Sefström.

β. *Gewässert.* — *Meerschaum.* Amorph, poros, von 1,3 bis 1,6 spec. Gewicht und erdigem Bruch; weich, zähe, undurchsichtig. Entwickelt beim Glühen Wasser; schrumpft vor dem Löthrohr zusammen und erhärtet, und schmilzt an den Kanten zu weifsem Schmelz; färbt sich, mit Kobaltlösung blassroth. Wird durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung der Kieselerde in schleimigen Flocken. Der durch sehr gelindes Erhitzen vom Hydratwasser befreite Meerschaum erwärmt sich nach Döbereiner (*J. pr. Chem.* 17, 157) stark nach kurzem Eintauchen in kaltes Wasser, und zieht auch an der Luft schnell das ver-

lorne Wasser an; aber nicht mehr nach starkem Glühen. — *Künstlichen Meerschaum* erhält man nach Demselben durch Fällen einer sehr verdünnten Bittersalzlösung durch anderthalb-kieselsaures Kali, und anhaltendes Auswaschen und Trocknen des kleisterartigen Niederschlags an der Luft als eine leichte, fest zusammenhängende, schneidbare Masse.

			Lychnell.	Berthier.			Tennant.
	Meerschaum.		a	b	c	d	e
2 MgO	40	26,49	27,80	25	23,8	24,0	23,65
3 SiO²	93	61,59	60,87	50	53,8	54,0	50,70
2 HO	18	11,92	11,29	25	20,0	20,0	20,60
Fe²O³			} 0,09		}		FeO 1,70
Al²O³					1,2	1,4	3,55 ?
	151	100,00	100,05	100	98,8	99,4	100,20

2 MgO, 3 SiO² + 2 Aq. — a und b ist levantischer Meerschaum, — c von Cabanas, — d von Coulomiers, — e ist Thomsons Magnesit. Die Analysen b bis e zeigen statt 2, 4 At. Wasser an; auch Döbereiner fand 4 At. Lychnell hatte den Meerschaum vorher durch Trocknen im Vacuum über Vitriolöl vom loser gebundenen Wasser befreit.

B. *Fluor-Silicium-Magnium.* — Die Lösung der Bittererde in Kieselflusssäure liefert beim Abdampfen eine durchsichtige, gelbliche, gummiähnliche, leicht in Wasser lösliche Masse. Berzelius.

Mg	12	14,44
Si	15	18,05
3 F	56,1	67,51
MgF,SiF²	83,1	100,00

C. *Kieselsaure Bittererde mit Fluormagnium.* — *Chondrodit.* Xsystem 2 und 1gliederig. *Fig.* 85, ohne i- und f-Flächen. i : Kante zwischen u' und u = 112° 12'; u' : u = 147° 48'; *a* : t = 101° 30'; *a* : *a* = 157°; *a* : u' oder u = 161° 44'; t : u' = 106° 6'; spaltbar nach i, weniger nach m und t. Haüy. Spec. Gew. 3,12 bis 3,19; härter als Feldspath. Entwickelt vor dem Löthrohr bei starkem Blasen Flusssäure, und schmilzt an den Kanten; gibt mit Phosphorsalz Flusssäure und ein Kieselskelett; mit Borax, langsam, ein klares Glas, das beim stofsweisen Blasen undurchsichtig und krystallisch wird; mit wenig kohlensaurem Natron eine schwer schmelzbare graue Schlacke, mit mehr eine aufgeblähte unschmelzbare Masse; röthet sich schwach beim Glühen mit Kobaltlösung, wenn er nicht zu eisenhaltig ist. Entwickelt mit Vitriolöl, unter völliger Zersetzung Fluorsiliciumgas. Löst sich in Salzsäure und gibt Kieselgallerte.

			Rammelsberg.			Thomson.
	Chondrodit.		a	b	c	d
8 MgO	160	60,68	56,12	56,61	54,50	54,64
3 SiO²	93	35,27	33,51	33,10	33,10	36,00
F—O	10,7	4,05	4,30	4,97	6,75	3,75
FeO	.	.	3,57	2,35	5,54	3,97
HO	.	.	.	.	.	1,62
	263,7	100,00	97,50	97,03	99,92	99,98

Also vielleicht: 3(2 MgO,SiO²) + (MgO,MgF). Ein Theil der Bittererde ist durch Eisenoxydul vertreten. — a ist gelber Chondrodit aus Nordamerica, — b gelber von Pargas, — c grauer von Pargas, — d rothgelber von Eden bei Newyork.

D. *Kieselsaurer Bittererde-Kalk.* — a. *Halb.* — *α.* Manche Hüttenschlacken, von der Krystallform des Olivins, halten auf 2 At. Bittererde und Kalk 1 At. Kieselsäure. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355). 1 At. Kalk gibt mit 1 At. Bittererde und 1 At. Kieselerde im 2stündigen Essenfeuer ein wohlgeflossenes hellblaugrünes Glas von körnigem Bruche. SEFSTRÖM. — Gleiche Theile Kalk, Bittererde und Kieselerde schmelzen zu einem grünlichen Glase, welches am Stahl Funken gibt. Auch bei mehr Kalk erfolgt Schmelzung, schwieriger bei mehr Kieselerde, keine bei Ueberschuss von Bittererde. ACHARD.

β. Batrachit. — Schmilzt vor dem Löthrohr; gibt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett; wird wenig von Säuren angegriffen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 51, 446).

	Batrachit.		RAMMELSBERG.
2 CaO	56	35,44	35,45
2 MgO	40	25,32	21,79
FeO	. . .	. . .	2,99
2 SiO^2	62	39,24	37,69
HO	. . .	. . .	1,27
	158	100,00	99,19

$2 CaO,SiO^2 + 2 MgO,SiO^2$; ein Theil der Bittererde ist durch Eisenoxydul ersetzt.

b. *Einfach kieselsaurer Bittererde-Kalk.* — *α.* 1 At. Kalk, mit 1 At. Bittererde und 2 At. Kieselerde oder 1 At. Kalk, mit 2 At. Bittererde und 6 At. Kieselerde zusammengeschmolzen, und sehr langsam abgekühlt, krystallisirt in der Form des Augits. Die erstere Masse gleicht dem gewöhnlichen, die letztere dem finnländischen Augit. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 24, 376). — In den Höhlungen der Schlacke eines mit heifser Luft betriebenen Hoheisenofens fand NÖGGERATH (*J. pr. Chem.* 20, 501) künstliche Augit-Krystalle. — SEFSTRÖM setzte die 3 Erden nach folgenden Verhältnissen einem 2stündigen heftigen Gebläsefeuer aus und erhielt folgende gut geflossene Massen: $CaO,SiO^2 + (MgO,SiO^2$: Opalartiges Glas, an einigen Stellen krystallisch. — $CaO,SiO^2 + 2(MgO,SiO^2)$: Schmelz, an einigen Stellen krystallisch. — $2(CaO,SiO^2) + MgO,SiO^2$: Opalisirendes Glas, von körnigem Bruche.

β. Augit. — Xsystem 2 und 1gliederig. *Fig.* 99 nebst t-Fläche, 103, 106 und viele andere Gestalten. i : t = 106° 6'; i : *a* = 150°; u : u' = 87° 42'; t : u oder u' = 133° 51'; m : u oder u' = 136° 9'; spaltbar nach u und u', weniger nach m und t. HAUY. Spec. Gew. 3,2 bis 3,5; Härte zwischen Apatit und Feldspath. Schmilzt, je nach seiner Mischung verschieden leicht. Der Diopsid gibt ein farbloses, fast klares Glas, eisenhaltiger Augit ein dunkelgefärbtes. Löst sich leicht in Borax, schwierig in Phosphorsalz, unter Bildung eines Kieselskeletts. Wird von Salzsäure kaum angegriffen.

			WACKENRODER.	BONSDORFF.	H. ROSE.	
			a	b	c	d
CaO	28	25,46	24,74	24,76	23,57	24,94
MgO	20	18,18	18,22	18,55	16,49	18,00
MnO	. . .	. . .	0,18	0,32	0,42	2,00
FeO	. . .	. . .	2,50	0,99	4,44	1,08
2 SiO^2	62	56,36	54,16	54,83	54,86	54,64
Al^2O^3	. . .	. . .	0,20	0,28	0,21	
	110	100,00	100,00	99,73	99,99	100,66

a ist Diopsid von Fassa, — b von Tammare, — c Salit von Sala, — d Malakolith von Orrijerfvi.

In den folgenden Augiten ist die Bittererde theils ungefähr zur Hälfte, theils fast ganz durch Eisenoxydul vertreten.

			H. Rose.				H. Rose.	Berz.
			a				b	c
2 CaO	56	23,81	23,47	CaO	28	22,37	20,87	20,00
MgO	20	8,50	11,49	MgO			2,98	4,50
MnO			0,61	MnO			Spur	3,00
FeO	35,2	14,97	10,02	FeO	35,2	28,11	26,08	18,85
4 SiO^2	124	52,72	54,08	2 SiO^2	62	49,52	49,01	50,00
	235,2	100,00	99,67		125,2	100,00	98,94	96,35

a ist Malakolith aus Dalekarlien, — b Hedenbergit von Tunaberg, — c rothbrauner Malakolith von Dagerö.

Alaunerde-haltende Augite. — Die Alaunerde kommt darin vielleicht in Gestalt einer Granatverbindung, z. B. ($3 MgO, Al^2O^3, 3 SiO^2$) vor, die dem Augit beigemengt ist.

			Kudernatsch.			
			a	b	c	d
6 CaO	168	21,60	18,90	22,96	22,29	19,57
6 MgO	120	15,43	16,91	14,43	13,01	13,48
FeO	35,2	4,53	7,26	6,25	7,96	12,04
Al^2O^3	51,4	6,61	6,47	5,37	4,85	4,02
13 SiO^2	403	51,83	50,73	50,90	50,55	50,15
	777,6	100,00	100,27	99,91	98,66	99,26

Also ungefähr: ($6 CaO, 3 MgO, FeO + 10 SiO^2$) + ($3 MgO, Al^2O^3, 3 SiO^2$), d. h. 5 At. Augit auf 1 At. Granat. — a ist gemeiner Augit von der Rhön, — b vom Vesuv, — c vom Aetna, — d von Fassa. Für letztern, welcher reicher an Eisenoxydul und ärmer an Alaunerde ist, passt die Formel: ($9 CaO, 5 MgO, 4 FeO + 18 SiO^2$) + ($3 MgO, Al^2O^3, 3 SiO^2$), d. h. 9 At. Augit auf 1 At. Granat.

Auch der *Diallag* oder *Bronzit* hält auf 1 At. Basis, welche Kalk, Bittererde, Manganoxydul und Eisenoxydul nach veränderlichem Verhältniss ist, 1 At. Kieselerde; aber meistens zugleich 1 bis 4 Proc. Alaunerde, und ¼ bis 4 Proc. Wasser. Diese scheinen zum Theil als gewässerte kieselsaure Alaunerde ($Al^2O^3, 2 SiO^2, 2 Aq$) beigemengt zu sein; zum Theil als Alaunerdehydrat, wie folgende Zusammenstellungen der Berechnungen mit den Analysen zeigen:

			Köhler.					Köhler.	
	Diallag.		a	b	At.			c	d
11 CaO	308	17,02	17,06	19,09	1	28	2,38	1,30	2,19
15 MgO	300	16,57	17,55	14,91	18	360	30,63	32,67	29,68
4 FeO	140,8	7,78	8,08 (FeO + MnO)	8,67	3	105,6	8,98	7,46	8,46
MnO				0,38	.	.	.	0,35	0,62
32 SiO^2	992	54,80	53,71	53,20	22	682	58,01	57,19	56,81
Al^2O^3	51,4	2,84	2,82	2,47	.	.	.	0,70	2,07
2 HO	18	0,99	1,04	1,77	.	.	.	0,63	0,22
	1810,2	100,00	100,26	100,49		1175,6	100,00	100,30	100,05

a ist Diallag aus dem Gabbro der Baste; — c aus dem Gabbro von Prato bei Florenz; — c aus dem Basalt vom Stempel bei Marburg; — d von der Seefeldalpe in Tirol. — Die annähernde Formel von a und b ist: [$30 (CaO, MgO, FeO) + 30 SiO^2$] + ($Al^2O^3, 2 SiO^2 + 2 Aq$); — bei der von c und d sind Alaunerde und Wasser nicht in die Rechnung gezogen. — Der Diallag aus dem Euphotid von Corsica scheint nach Boulangers Analyse zu sein: [$5 (CaO, MgO, MnO, FeO), 5 SiO^2$] + ($MgO, Al^2O^3, 2 Aq$), d. h. Gemisch von 5 At. Augit und 1 At. eines 2fach gewässerten Spinells.

Der *Hypersthen* oder *Paulit* hat ebenfalls eine der des Augits entsprechende Zusammensetzung.

C. ***Sechs-fünftel kieselsaurer Bittererde-Kalk.*** — *Hornblende, Amphibol.* Xsystem 2 u. 1gliederig. Grundform *Fig.* 81, nebst andern Gestalten, vorzüglich mit den Flächen m, t, α, h und f; i : u' oder u = 106° 55'; i : m (oder Kante zwischen u' und u) = 104° 57'; α : t = 105° 11'; h : t = 105° 11'; u' : u = 124° 34'; u : m = 152° 17'; u : t = 117° 43'. Leicht spaltbar nach u' und u, schwieriger nach m und t. HAUY. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Verschieden leicht, unter Aufschäumen, schmelzbar (um so schwieriger, je reicher an Bittererde) zu einem farblosen, oder, bei Eisengehalt, gefärbten Glase. Theils nicht von Salz- und Schwefel-Säure angreifbar, theils, bei Eisengehalt, in geringem Grade zersetzbar.

Kann im Allgemeinen betrachtet werden als $3(MO,SiO^2) + 2MO, 3SiO^2$. Unter MO ist hier ein Gemisch von Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Manganoxydul nach wechselnden Verhältnissen verstanden. Hält in der Regel Fluorcalcium, in kleiner, wechselnder Menge, und daher wohl nur beigemengt. Viele Hornblende hält auch Alaunerde, wahrscheinlich als MgO,Al^2O^3, oder FeO,Al^2O^3, oder als beides zugleich, kurz als eine dem Spinell oder Zeilanit analoge Verbindung der Hornblende in veränderlichem Verhältnisse beigemengt. Wenigstens, wenn man die bei der Analyse erhaltene Menge der verschiedenen Stoffe mit ihrem Atomgewicht dividirt, und so die Atomzahl erhält, und von der Atomzahl der stärkeren Basen (CaO, MgO, MnO, FeO) eine der erhaltenen Atomzahl der hypoth. trocknen Flusssäure und der Alaunerde gleiche Gröfse abzieht, so verhält sich die übrig bleibende Atomzahl der stärkeren Basen zu der der Kieselerde meistens = 5 : 6.

α. Tremolit, Grammatit. Spec. Gew. 2,93; schmilzt schwer, unter Aufwallen zu farblosem Glase.

β. Strahlstein. Spec. Gew. 3,03. Durch Chrom und Eisen grün gefärbt.

				BONSDORFF.				BONSDORFF.
	At.	*Tremolit.*		a	b	At.	*Strahlstein.*	c
CaO	6	168	13,74	12,73	14,11	5,5	14,02	14,25
MgO	15	300	24,53	24,31	25,00	11,5	20,94	21,10
FeO	.	.	.	1,00	0,50	1,5	4,81	3,95
MnO	.	.	.	0,47	.	.	.	0,31
SiO^2	24	744	60,85	60,10	59,75	21	59,26	59,75
F—O	1	10,7	0,88	0,83	0,94		0,97	0,76
Al^2O^3	.	.	.	0,42	Spur			
HO	.	.	.	0,15	0,10			
		1222,7	100,00	100,01	100,40		100,00	100,12

a ist Tremolit von Fahlun, b von Gullsjö; c ist Strahlstein von Taberg. Die Berechnung für den Tremolit a gibt 6 + 15 = 21 At. Basis; zieht man hiervon 1 At. für die hyp. trockne Flusssäure ab, so bleiben 20 At. Basis auf 24 At. Kieselsäure = 5 : 6. Beim Strahlstein betragen die Atome Basis 5,5 + 11,5 + 1,5 = 18,5, und nach Abzug von 1 At. für die Flusssäure = 17,5, die mit 21 At. Kieselsäure verbunden sind; 17,5 : 21 = 5 : 6.

γ. Anthophyllit. Von 3,12 spec. Gew., sehr schwer zu schwarzgrauem Glase schmelzbar, nicht durch Säuren zersetzbar.

				L. GMELIN.	VOPELIUS.	THOMSON.
	At.	*Anthophyllit.*		Fahlun.	Kongsberg.	Perth.
CaO	1	28	1,73	2		3,55
MgO	18	360	22,28	23	21,35	29,30
MnO	1	35,6	2,20	4	2,38	
FeO	6	211,2	13,07	13	13,94	2,10
SiO^2	30	930	57,54	56	56,74	57,60
Al^2O^3	1	51,4	3,18	3		3,20
HO	.	.	.	.	1,67	3,55
		1616,2	100,00	101	99,08	99,30

Zieht man von den 26 At. Basis 1 At. für die Alaunerde ab, so bleiben 25 At. Basis auf 30 At. Kieselsäure = 5 : 6; doch geben die Analysen für diese Berechnung etwas zu wenig Kieselsäure.

δ. *Gemeine Hornblende.* Von 3,0 bis 3,4 spec. Gew. Dunkelgrün, leicht, unter Aufwallen, zu dunklem Glas schmelzbar. Durch gröfsern Gehalt an Eisenoxydul und einer Alaunerde haltenden Verbindung ausgezeichnet. Zu betrachten als 5 (CaO;MgO;FeO;MnO), 6 SiO^2 + x CaF + x MgO,Al^2O^3 oder FeO,Al^2O^3. Zu Gunsten dieser Formel sprechen folgende Berechnungen solcher Analysen, bei welchen auch das Fluor berücksichtigt wurde.

				Bonsdorff.				Bonsdorff.
	At.	*Tremolit.*		a	At.	*Gem. Hornblende.*		b
CaO	5	140	12,72	12,73	3,2	89,6	13,19	13,83
MgO	12	240	21,80	21,86	6,4	128	18,84	18,79
FeO	1	35,2	3,19	2,28	1,5	52,8	7,77	7,32
MnO	.	.	.	0,57	.	.	.	0,22
SiO^2	16,8	520,8	47,31	47,21	10,2	316,2	46,53	45,69
Al^2O^3	3	154,2	14,01	13,94	1,6	82,2	12,10	12,18
F—O	1	10,7	0,97	0,90	1	10,7	1,57	1,50
HO	.	.	.	0,44				
		1100,9	100,00	99,93		679,5	100,00	99,53

				Bonsdorff.				Kudernatsch.
	At.	*Gem. Hornblende.*		c	At.	*Uralit.*		d
CaO	9	252	9,82	10,16	5	140	12,70	12,47
MgO	16,5	330	12,85	13,61	7	140	12,70	12,90
FeO	14	492,8	19,19	18,75	5	176	15,96	16,37
MnO	.	.	.	1,15				
SiO^2	42	1302	50,71	48,83	19,2	595,2	53,98	53,05
Al^2O^3	3,5	180,1	7,01	7,48	1	51,4	4,66	4,56
F—O	1	10,7	0,42	0,41				
HO	.	.	.	0,50				
		2567,6	100,00	100,89		1102,6	100,00	99,35

				Hisinger.
	At.	*Gem. Hornblende.*		e
CaO	2	56	14,41	13,92
MgO	3	60	15,44	16,34
FeO	1	35,2	9,05	7,74
MnO	.	.	.	1,50
SiO^2	6	186	47,86	45,38
Al^2O^3	1	51,4	13,24	13,82
HO	.	.	.	0,24
		388,6	100,00	98,94

a ist sogen. Grammatit von Aker; — b Hornblende von Pargas; — c Hornblende von Nordmark; — d Uralit vom Baltymsee; — e Hornblende von Lindbo. — Bei a beträgt die Atomzahl der stärkern Basen 5 + 12 + 1 = 18; die von Alaunerde und Flusssäure 3 + 1 = 4; treten hieran 4 At. Basis, so bleiben 18—4 = 14; die 14 At. Basis verhalten sich zu 16,2 At. Kieselsäure = 5 : 6. Eben so bei den übrigen Berechnungen.

Gemeiner Asbest, Amianth, Holzasbest, Bergkork, Byssolith u. s. w. sind Tremolit, Strahlstein, Anthophyllit oder gemeine Hornblende in sehr zartfaseriger Gestalt.

	At.	Asbest.		Bornsdorff. a	Hess. b	Heintze. c
CaO	8,5	238	15,34	15,55	0,04	
MgO	16	320	20,63	22,10	31,38	31,02
FeO	1,5	52,8	3,40	3,08	9,22	8,27
MnO	.	.	.	0,21	Spur	
SiO^2	30	930	59,94	58,20	58,48	59,23
Al^2O^3	.	.	.	0,14	0,88	0,19
F—O	1	10,7	0,69	0,66		
HO	.	.	.	0,14	.	1,31
		1551,5	100,00	100,08	100,00	100,02

a ist Asbest aus der Tarentaise; — b Asbest von Koruk, sehr schwer schmelzbar; — c Asbest von Tschussowaja am Ural. a gleicht in der Zusammensetzung dem Tremolit, b und c dem Anthophyllit; b und c sind ungefähr: 5 FeO, 30 MgO, 42 SiO^2; doch geben die Analysen hierfür etwas zu wenig Kieselerde.

G. Rose (*Pogg.* 22, 321) nimmt an, dass Augit und Hornblende zu derselben Gattung gehören, und zwar aus folgenden Gründen: Die Winkel beider Mineralien lassen sich auf einander reduciren; es gibt Krystalle von der Form des Augits und mit den Spaltungsflächen der Hornblende; wenn Krystalle von Augit und Hornblende zusammengewachsen sind, so sind ihre Axen parallel; das spec. Gew. und die Zusammensetzung beider Mineralien ist ähnlich; bei rascherem Abkühlen der geschmolzenen Masse scheint sie als Augit, bei langsamem als Hornblende zu krystallisiren; wo daher beide zusammen vorkommen, so umgibt die Hornblende die zuerst erzeugten Augitkrystalle; daher findet sich Hornblende neben Quarz, Feldspath, Albit und andern Mineralien, welche sich bei langsamem Erkalten geschmolzener Massen bilden, Augit mit Olivin, der bei schnellem Erkalten anschiefst; daher liefern Schlacken, weil sie zu rasch abkühlen, blofs Augitkrystalle; eben so lassen sich nach Mitscherlich und Berthier durch Zusammenschmelzen von Kalk, Bittererde und Kieselerde blofs weifse Augitkrystalle, aber keine Hornblendekrystalle erhalten und selbst Tremolit von Mitscherlich u. Berthier im Kohlentiegel, oder Strahlstein von G. Rose im Platintiegel im Porcellanofen geschmolzen, erstarrt zu einer aus deutlichen Augitkrystallen bestehenden Masse. G. Rose. — Immer bleibt es auffallend, dass die Hornblende reicher an Kieselerde ist, als der Augit.

d. *Anderthalb kieselsaurer Bittererde-Kalk.* — 1 At. Kalk, 1 Bittererde und 3 Kieselerde liefern im Essenfeuer einen leicht schmelzbaren perlfarbigen Schmelz. Sefström.

Silicium und Cerium.

Halb kieselsaures Ceroxydul. — *Cerit.* — Derb, von 4,8 bis 4,93 spec. Gew. und splittrigem Bruche; härter als Apatit; pfirsichblüthroth ins Bräunliche; wenig an den Kanten durchscheinend. Gibt beim Erhitzen Wasser; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; löst sich in Borax in der innern Flamme langsam zu dunkelgelbem Glase, sich beim Erkalten entfärbend, durch stofsweifses Blasen schmelzweifs werdend; verhält sich eben so gegen Phosphorsalz, nur dass hier ein Kieselskelett entsteht; gibt mit kohlensaurem Natron eine dunkelgelbe Schlacke. Löst sich als Pulver leicht in Salzsäure (nach dem Glühen noch leichter), unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde.

	Cerit.		Hisinger.	Vauquelin.
2 CeO	108	68,78	68,59	67
SiO^2	31	19,75	18,00	17
2 HO	18	11,47	9,60	12
CaO		. . .	2,00	2
Fe^2O^3		. . .	1,25	2
$2CeO,SiO^2+2Aq$	157	100,00	99,44	100

Dem Ceroxydul ist Lanthanerde und Didymoxyd beigemischt, Mosander; auch hält der Cerit Spuren von Yttererde und Kobalt. Berzelius.

Silicium und Yttrium.

A. *Kieselsaure Yttererde.* — *Gadolinit* oder *Ytterit.* — Amorph, von 4,0 bis 4,35 spec. Gew. Härter als Feldspath. Schwarz ins Grünliche oder Bräunliche; an den Kanten durchscheinend, von graugrünem Pulver.

a. *Drittel.* — $3\,YO,SiO^2$. — *Splittriger Gadolinit.* — Von splittrigem Bruche. Zeigt beim Erhitzen selten schwaches Erglimmen; der meiste entwickelt ein wenig Wasser, und schwillt zu einer weifsen blumenkohlförmigen Masse an. Löst sich leicht in Borax, sehr schwer und unvollkommen in Phosphorsalz zu, durch Eisenoxydul grün gefärbten Gläsern. Gibt mit wenig kohlensaurem Natron eine geschmolzene Kugel, mit mehr eine rothbraune, halb geschmolzene Schlacke. Der Gadolinit von Kararfvet gibt beim Erhitzen wenig Wasser, wird, ohne anzuschwellen, weifs, und schmilzt zu einem grauen oder röthlichen, trüben Glase; er löst sich leicht in Borax zu einem, wenig durch Eisen gefärbten, Glase, welches, wenn es mit Gadolinit gesättigt ist, trüb erscheint, und beim Erkalten zu einer grauen Masse krystallisirt Löst sich in Phosphorsalz unter Abscheidung eines Kieselskeletts zu einem fast farblosen, beim Erkalten opalisirenden Glase; schmilzt schwierig mit kohlensaurem Natron zu graurother Schlacke. Berzelius. — Der splittrige Gadolinit löst sich in Salzsäure unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde, aber nicht mehr nach dem Glühen.

				Scheerer.	Berzelius.			
	At.	*Splittriger*	*Gadolinit.*	a	b	c		d
CaO	. . .	. . .	. . .	0,23	. . .	. . .		3,15
CeO	. . .	. . .	. . .	. . .	16,69	16,90	Ce^2O^3	3,40
LaO	2	88	5,99	6,33			Mn^2O^3	1,30
YO	17	680	46,31	44,96	45,00	45,93		47,30
GO	12	152,4	10,38	10,18				2,00
FeO	5	176	11,99	12,13	10,26	11,34	Fe^2O^3	8,00
SiO^2	12	372	25,33	25,59	25,80	24,16		29,18
HO	. . .	. . .	. . .	. . .	0,60	0,60		5,20
		1468,4	100,00	99,42	98,35	98,93		99,53

a ist Gadolinit von Hitterön; — b von Finbo; — c von Broddbo; — d von Kararfvet. — Die Berechnung bezieht sich auf die Analyse a; bei den übrigen Analysen wurde die damals noch unbekannte Lanthanerde nicht berücksichtigt. In allen Gadoliniten ist ein Theil der Yttererde durch mehrere andere Basen ersetzt.

b. *Halb kieselsaure Yttererde.* — *Glasiger Gadolinit.* — Von muschligem Bruche. Zeigt beim allmäligen Erhitzen lebhaftes Erglimmen (I, 102—103) unter graugrüner Färbung, geringer Zunahme des spec. Gewichts und einigem Aufschwellen; wird vor dem Löthrohr an den Kanten schwarz, ohne zu schmelzen. Verhält sich gegen Borax, Phosphorsalz, kohlensaures Natron und Salzsäure wie a.

	At.	Muschliger Gadolinit.		Berlin, von Ytterby. a	b
KO	.		. . .	0,19	0,21
NaO	.		. . .	0,18	0,20
CaO	.		. . .	1,30	0,50
MgO	.		. . .	0,54	0,11
CeO	3	162	8,55	7,90	6,08
YO	24	960	50,65	50,00	45,53
FeO	7	246,4	13,00	14,44	20,28
SiO^3	17	527	27,80	25,62	25,26
Al^2O^3	.		. . .	0,48	0,28
		1895,4	100,00	100,65	98,45

B. *Fluor-Silicium-Yttrium.* — Nicht in reinem Wasser löslich, aber in Salzsäure haltendem; sich bei dessen Verdunsten wieder ausscheidend.

Silicium und Glycium.

A. *Kieselsaure Süfserde.* — *Phenakit.* — Grundform: stumpfes Rhomboeder, *Fig.* 141; gewöhnliche Form: *Fig.* 145, nebst Abstumpfungsflächen der Seitenkanten und Seitenecken; $r^5 : r^5 = 115°$ 25′ (116° 40′ Beirich); $r' : r^3$ oder $r^5 = 65° 35'$; $r : \varrho = 147° 42\frac{1}{2}'$. Spaltbar nach den Abstumpfungsflächen der Seitenkanten (nach den Flächen der 6seitigen Säule). Härter als Quarz, weicher als Topas; vom Bruch des Quarzes; spec. Gew. 2,969 (3,0 Beirich). Wasserhell, glasglänzend; öfters gelblich. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; löst sich in Borax zu einem klaren Glase, welches, wenn es gesättigt ist, beim stofsweisen Blasen Flocken ausscheidet; löst sich sehr träge in Phosphorsalz, ein Kieselskelett lassend, zu einer Kugel, welche, gesättigt, beim Erkalten schmelzartig wird; gibt mit kohlensaurem Natron bei keinem Verhältnisse ein klares Glas, sondern ein weifses Email; färbt sich, mit Kobaltlösung geglüht, schmutzig blaugrau. Nordenskiold (*Pogg.* 31, 67).

		Phenakit.		Hartwall. Perm.	Beirich. Framont.
2 GO	25,4		45,03	44,47	45,54
SiO^3	31		54,97	55,14	54,37
Bittererde und Eisenoxyd				Spur	0,09
2 GO, SiO^3	56,4		100,00	99,61	100,00

B. *Fluor-Silicium-Glycium.* — Die wässrige Lösung gibt beim Abdampfen einen wasserhellen Syrup, der zuletzt undurchsichtig und weifs wird; war das Salz in überschüssiger Saure gelöst, so bleibt es nach deren Verjagung in harten, weifsen, porcellanartigen Stücken zurück. Es schmeckt herb und nicht süfs. Bis zur Zersetzung erhitzt, bläht es sich ein wenig auf. Leicht in Wasser löslich. Berzelius.

C. *Kieselsaurer Süfserde-Kalk.* — Der *Leukophan* ist eine Verbindung dieses Doppelsalzes mit Fluornatrium. Spaltbar nach den Flächen einer rhombischen Säule; spec. Gew. 2,974; blassgrün oder gelb, glasglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer klaren violetten Perle, die durch stofsweises Blasen getrübt wird; löst sich leicht und reichlich in Borax zu amethystrothem Glas; in Phosphorsalz unter

Entwicklung von Fluorsiliciumgas und unter Zurücklassung eines Kieselskeletts; gibt mit kohlensaurem Natron eine trübe Kugel, die sich nicht in die Kohle zieht. ERDMANN (*Jahresbericht* 21, 2, 168).

	At.	*Leukophan.*		ERDMANN.
CaO	3	84	26,34	25,00
MnO	.	.	.	1,01
GO	3	38,1	11,94	11,51
SiO^3	5	155	48,59	47,82
K	.	.	.	0,26
Na	1	23,2	7,27	7,59
F	1	18,7	5,86	6,17
		319	100,00	99,36

$[3\,(CaO,SiO^3) + (3\,GO,\,2\,SiO^3)] + [NaF]$.

Silicium und Alumium.

A. *Kieselsaure Alaunerde.* — a. *Halb-kieselsaure Alaunerde.* — *Gewässert.* — *α. Kollyrit.* — Sehr weich; erdig; fett anzufühlen; hängt stark an der Zunge. Wird im Wasser durchscheinend und zerfällt; löst sich in Säuren; die Lösung gibt beim Abdampfen eine Gallerte. — *β. Opalin-Allophan.* — Von 1,985 bis 2,015 spec. Gew. und muschligem Bruche; glasglänzend, grünweifs. Entwickelt beim Erhitzen das Wasser unter schwachem Verknistern; bläht sich vor dem Löthrohr etwas auf, ohne zu schmelzen; gibt mit Phosphorsalz eine klare Perle. Löst sich in warmer verdünnter Salzsäure unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde. SCHRÖTTER.

	Kollyrit.		KLAPROTH. a	BERTHIER. b	SCHRÖTTER. c
$2\,Al^2O^3$	102,8	45,94	45	44,5	46,30
SiO^3	31	13,85	14	15,0	11,95
10 HO	90	40,21	42	40,5	35,85
CaO 1,16, CuO 0,25, Fe^2O^3 2,80, SO^3 0,63, Summa:					4,84
$2\,Al^2O^3,SiO^3+10Aq$		100,00	101	100,0	98,94

a ist Kollyrit von Schemnitz; — b von Esquerra; — c ist Opalin-Allophan aus Steiermark.

b. *Zweidrittel kieselsaure Alaunerde.* — Hierher gehört wahrscheinlich der *Staurolith*, nur dass in ihm ungefähr ⅓ der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten ist. Xsystem 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 61, 68, ohne i-Fläche, und *Fig.* 70; p : u = 93°; u' : u = 129° 30'; u : t = 115° 15'; u : y = 137° 37'; p : y = 125° 16'. Spaltbar nach p, u und t. HAUY. Krystalle häufig unter Winkeln von 90 oder 120° zu einem Kreuz durcheinander gewachsen. Spec. Gew. 3,5 bis 3,8. Härter als Quarz. Durchscheinend; dunkelroth oder braun. Vor dem Löthrohr nur in feinem Pulver an den Kanten zu schwarzer Schlacke schmelzbar; löst sich langsam in Borax zu klarem dunkelgrünen Glase; löst sich als Pulver schwierig, aber meistens vollständig in Phosphorsalz zu einem in der Hitze klaren grüngelben, nach dem Erkalten trüben farblosen Glase; liefert mit kohlensaurem Natron unter Aufbrausen eine gelbe Schlacke. BERZELIUS. Salzsäure wirkt nicht ein, Schwefelsäure zersetzt den geglühten und ungeglühten Staurolith theilweise. v. KOBELL.

	At.	*Staurolith.*		KLAPROTH. a	b		VAUQUEL. c	DESCOTILS. d
Fe^2O^3	1	35,2	17,6	18,50	18,25		13,00	9,5
Mn^2O^3	.	.	.	0,25	0,50		1,00	
Al^2O^3	2	102,8	51,4	52,25	41,00		44,00	40,0
SiO^3	2	62	31,0	27,00	37,50		33,00	48,0
MgO	.	.	.	.	0,50	CaO	3,84	
$2Al^2O^3,Fe^2O^3+2SiO^3$	1	200	100,0	98,00	97,75		94,84	97,5

a ist rothbrauner, b ist schwarzbrauner Staurolith vom Gotthard; — c und d ist aus der Bretagne. Bei den so abweichenden Ergebnissen der Analyse ist die vorstehende Berechnung blofs als eine vermuthungsweise zu betrachten.

c. *Einfach kieselsaure Alaunerde.* — α. *Trocken.*

Al^2O^3, SiO^2. — Hierher scheinen folgende Mineralien zu gehören: 1. *Andalusit* und *Chiastolith.* — Gerade rhombische Säule mit Winkeln von 91° 35' und 88° 27'; spaltbar nach u, m und t. Spec. Gew. des Andalusits 3,0 bis 3,2, des Chiastoliths 2,94 bis 3,09. — Härter als Quarz (der Chiastolith weicher als Feldspath). Unschmelzbar. Löst sich schwierig in Borax zu einem klaren Glase; noch schwieriger und unvollkommener in Phosphorsalz. Sein Pulver, mit Kobaltlösung geglüht, bläuet sich. Unauflöslich in Säuren.

				Bucholz.	Bunsen.	
	At.	*Andalusit.*		a	b	*Chiastolith*, c
Al^2O^3	1	51,4	62,38	60,5	58,62	58,56
SiO^2	1	31	37,62	36,5	40,17	39,09
Fe^2O^3	.	.	.	4,0		
Mn^3O^4	.	.	.	.	0,51	0,53
CaO	.	.	.	.	0,28	0,21
HO	.	.	.	.	.	0,99
	1	82,4	100,00	101,0	99,58	99,38

a ist Andalusit von Herzogau; — b von Lisens; — c ist Chiastolith von Lancaster. Die Berechnung gibt mehr Alaunerde an, als die Analysen; aber bei diesen zeigen sich Kalk, Eisenoxyd und Manganoxyd, durch welche ein Theil der Kieselerde gebunden ist.

2. *Cyanit.* — Xsystem 1 u. 1gliederig. *Fig.* 121 nebst den Flächen w, n und andern. y : u = 108° 55'; y : v = 94° 38'; u : v = 106° 6'. Spaltbar nach v, weniger nach u, noch weniger nach y. Haüy. Spec. Gew. 3,54 bis 3,67. Auf den v-Flächen härter, auf den u-Flächen weicher als Feldspath. Durchsichtig, auf den v-Flächen perlglänzend; meistens blau. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, entfärbt sich jedoch; löst sich schwierig, aber vollkommen, in Borax zu wasserhellem Glase; löst sich in Phosphorsalz bis auf ein blasiges durchscheinendes Kieselskelett; schmilzt mit wenig kohlensaurem Natron unvollkommen zu einer abgerundeten, blasigen, durchscheinenden Masse, welche bei Einwirkung der äufsern Flamme meistens rosenroth erscheint; färbt sich bei heftigem Glühen mit Kobaltlösung dunkelblau. Berzelius. Säuren ohne Wirkung.

Cyanit.				Rosales.	Arfvedson.		Beudant.	Chenevix.	Connell.
	At.			a	b	c	d	e	f
Al^2O^3	1	51,4	62,38	63,11	64,89	63,8	67,8	58,00	58,94
SiO^2	1	31	37,62	36,67	34,33	36,4	31,6	38,00	36,75
KO	.	.	.	.	.	.	0,2		
CaO	.	.	.	.	.	.	0,2		
Fe^2O^3	.	.	.	1,19	.	.	.	0,75	0,99
	1	82,4	100,00	100,97	99,22	100,2	99,8	96,75	96,68

a und b ist Cyanit vom St. Gotthard; — c vom Röraas; — d vom Zillerthal; — e ist *Fibrolith* aus dem Orient; — f *Sillimanit.*

Das *Talksteinmark* von Rochlitz ist nach Kerstens (*Schw.* 66, 16) Analyse ebenfalls Al^2O^3, SiO^2.

β. *Gewässerte einfach-kieselsaure Alaunerde.* —

Amorphe weiche Massen, die beim Erhitzen Wasser geben, aber nicht schmelzen. — 1. *Miloschin.* — Spec. Gew. 2,031; an den Kanten durch-

scheinend. Zerfällt in Wasser unter Knistern. Löst sich nur theilweise in Salzsäure. KERSTEN.

2. Sogenannter *Kollyrit* von Weifsenfels. — Fett anzufühlen, stark an den Lippen hängend, undurchsichtig. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung sämmtlicher Kieselerde in gallertartiger Gestalt. KERSTEN.

3. *Allophan.* — Spec. Gew. 1,76 bis 1,89; Bruch flachmuschlig ins Ebene. Klebt an der Zunge. Durchscheinend; hellgrünblau oder gelbweifs. Wird durch Glühen weifs, undurchsichtig und rissig. Löst sich völlig in verdünnten Säuren; in concentrirten unter Bildung einer Kieselgallerte.

								KERSTEN.	GUILLEMIN.	WALCHNER.
	At.	*Miloschin.*		KERSTEN.	At.	*Allophan.*		a	b	c
Al^2O^3	1	51,4	46,98	45,01	1	51,4	40,35	42,8	39,68	38,76
SiO^2	1	31	28,34	27,50	1	31	24,34	23,3	23,76	24,12
HO	3	27	24,68	23,30	5	45	35,31	33,7	35,74	35,75
CaO	.	.	.	0,30	.	.	.	.	Spur	2,33
MgO	.	.	.	0,20						
Cr^2O^3	.	.	.	3,61	.	.	.	.	SO^3 0,65	
	1	109,4	100,00	99,92	1	127,4	100,00	99,8	99,83	100,96

			BUNSEN.	GUILLEMIN.	STROMEYER.	BERTHIER.
	Allophan.		d	e	f	g
Al^2O^3	51,4	35,35	32,18	35,00	32,20	29,2
SiO^2	31	21,32	22,30	22,00	21,92	21,9
7 HO	63	43,33	42,62	42,00	41,30	44,2
Fe^2O^3	.	.	2,90	.	0,27	
SO^3	.	.	.	0,75		Thon 4,7
CaO 0,73; CaO,SO^3 0,52; CuO,SO^3 3,06					Summe 4,31	
	145,4	100,00	100,00	99,75	100,00	100,00

a ist sogenannter Kollyrit von Weifsenfels; — b Allophan von Firmi, bei 100° getrocknet; — c Allophan von Gersbach; — d Allophan von Friesdorf; — e lufttrockner Allophan von Firmi; — f Allophan von Gräfenthal; — g Allophan von Beauvais. — Da der Allophan von Firmi von den 7 At. Wasser, die er, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet, enthält, bei 100° 2 At. verliert, die ohne Zweifel blofs hygroskopisch anhängen, so lässt sich vermuthen, dass auch die übrigen Allophane, bei 100° getrocknet, höchstens 5 At. Wasser halten. — Der *Bolus von Sinope* ist nach KLAPROTHS Analyse ungefähr (Fe^2O^3,Al^2O^3), SiO^2 + 2 Aq.

d. *Anderthalb kieselsaure Alaunerde.* — α. *Trocken.* — *Bucholzit* und *Xenolith*, wofern diese nicht faseriger Cyanit sind. Der Xenolith ist faserig, von 3,58 spec. Gew. und der Härte des Quarzes. NORDENSKIOLD (*Pogg.* 56, 643).

				BRANDES.	THOMSON.	KOMONEN.
	At.			a	b	c
Al^2O^3	2	102,8	52,5	50,0	52,92	52,54
SiO^2	3	93	47,5	46,0	46,40	47,44
Fe^2O^3	.	.	.	2,5		
KO	.	.	.	1,5	.	Spur
$2Al^2O^3,3SiO^2$	1	195,8	100,0	100,0	99,32	99,98

a ist Bucholzit von Faltigl; — b von Chester am Delaware; — c Xenolith aus Finnland.

SEFSTRÖM vermochte 2 Atom Alaunerde mit 3 At. Kieselerde im heftigsten Gebläsefeuer nicht zusammenzuschmelzen.

β. *Gewässert.* — 1. Der *Wörthit* von Hess (*Pogg.* 21, 73) scheint zu sein: $2Al^2O^3, 3SiO^2 + Aq.$; doch fehlt es an Kieselerde. — 2. *Pholerit.* — Weich, an der Zunge hängend, mit Wasser einen Teig bildend, perlglänzend, weifs, nicht in Salpetersäure löslich. Guillemin.

			Guillemin.
$2Al^2O^3$	102,8	44,35	43,89
$3SiO^2$	93	40,12	40,75
4 HO	36	15,55	15,36
$2Al^2O^3, 3SiO^2 + 4Aq$	231,8	100,00	100,00

e. *Zweifach kieselsaure Alaunerde.* — α. *Trocken.* — Der gebrannte reine Thon.

β. *Gewässert.* — *Thon.* — Fast aller reine Thon ist $Al^2O^3, 2SiO^2 + 2Aq$. Aber die Natur liefert ihn meistens gemengt mit kohlensaurem Kalk, Bittererde und Eisenoxydul, wodurch er die Eigenschaft erhält, mit Säuren zu brausen, mit Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat, fein vertheiltem Quarz, Feldspath, Albit, Glimmer, Spodumen, organischen Stoffen u. s. w., wodurch seine Eigenschaften und Brauchbarkeit mannigfach abgeändert werden. Der Gehalt an Kali, Kalk, Eisenoxyd u. s. w. macht ihn zum Schmelzen geneigter. Von den gröberen Beimengungen lässt er sich durch Schlämmen trennen. Der Thon entsteht durch Zersetzung des Feldspaths, Albits und ähnlicher Verbindungen, aus welchen das Wasser kieselsaures Alkali auszieht. — Der reine Thon ist weich, zerreiblich, mehr oder weniger fett anzufühlen, weifs und undurchsichtig, und zeigt beim Anhauchen Thongeruch. Diesen leitet Bouis (*J. Pharm.* 13, 282) in sofern vom Gehalt des Thons an Ammoniak ab, als das Ammoniak als Vehikel für denselben diene. Daher entwickelt der Thon mit wässrigem Kali, durch welches das Ammoniak ausgetrieben wird, einen stärkeren Thongeruch, und nach Verjagung des Ammoniaks keinen mehr. — Der Thon zerfällt in Wasser zu einem Teig von verschiedener Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet. Bei raschem Erhitzen zerspringt er heftig, bei langsamem verliert er sein Wasser noch unter der Glühhitze unter Verminderung seines Volums; bis zum Glühen erhitzt, ist er zwar noch poros und lässt Wasser hindurchdringen, zerfällt in ihm aber nicht mehr. — Je stärker die Glühhitze, desto dichter, klingender und härter ist er. Durch die höhere Temperatur erfolgt Verengerung der Poren, aber das spec. Gew. des Thons, wenn man ihn gepulvert untersucht, nimmt nur bis zur Dunkelrothglühhitze zu, bei stärkerer wieder ab; Kaolin, der bei 100° getrocknet, 2,47 spec. Gew. zeigt, hat nach dem Trocknen bei 150° 2,53, bei 300° 2,60, nach dunklem Rothglühen 2,70, nach starkem Rothglühen 2,64, nach schwachem Weifsglühen 2,50, und nach heftigem Weifsglühen 2,48 spec. Gewicht. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 66, 96). — Der reine Thon schmilzt nicht im heftigstem Essenfeuer, wird aber darin weich, so dass ein Pfeifenstiel gebogen werden kann. — Der Thon löst sich schwierig in Borax zu einem klaren Glase; in Phosphorsalz, unter Abscheidung des Kieselskeletts zu einem klaren, beim Erkalten opalisirenden Glase; in kohlensaurem Natron zu einem, bei Eisengehalt des Thons, grünen Glase; mit Kobaltlösung geglüht, färbt er sich meistens blau. — Der Thon löst sich nicht in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure; mit Wasser verdünntes Vitriolöl jedoch, mit dem Thon bis zum anfangenden Verdampfen des Vitriolöls gekocht, zieht die Alaunerde nebst etwas Kieselerde aus, und scheidet die meiste Kieselerde in dem löslichern Zustande ab, in welchem sie sich in kochendem kohlensaurem Natron löst. Hierbei bleibt der dem Thon etwa beigemengte Sand von Quarz, Feldspath u. s. w. zurück Forchhammer. — Beim Kochen des Thons mit Kalilauge entsteht kieselsaures Alaunerde-Kali, welches sich um so vollständiger löst, in je gröfserm Ueberschusse

das Kali angewendet wird. Thon gerade nur so weit erhitzt, dass er sein Wasser verloren hat, ist noch in Schwefelsäure und Kali löslich; nach dem Glühen nicht mehr. 1 Th. Kaolin gibt beim Schmelzen mit 3 Kalihydrat eine teigige, mit 5 bis 10 eine sehr flüssige Masse. Wasser zieht Kali mit um so mehr Alaunerde und Kieselerde aus, je mehr das Kali betrug, und lässt kieselsaures Alaunerdekali. 1 Th. Kaolin, mit 5 Th. trocknem kohlensauren Natron roth geglüht, schmilzt nicht, und theilt dem Wasser fast blofs Natron mit; aber beim Weifsglühen erhält man dasselbe Resultat, wie mit Kalihydrat. Berthier.

				Forchhammer.					
	At.			a	b	c	d	e	f
Al^2O^3	1	51,4	39,12	37,71	39,60	38,34	39,13	38,24	35,81
SiO^2	2	62	47,19	48,17	46,68	48,71	46,62	47,26	50,99
HO	2	18	13,69	14,12	13,72	12,95	14,25	14,50	13,20
	1	131,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösl.	.	.	. .	23,67	3,24	4,10	4,27	2,25	13,75
Unlösl.	.	.	. .	47,87	5,39	68,29	4,19	2,48	205,17
				171,54	108,63	172,39	108,46	104,73	318,92

	Forchhammer.		Berthier.			Boase.	
	g	h	i	k	l	m	n
Al^2O^3	37,39	40,87	37,88	41,25	40,13	41,14	42,23
SiO^2	49,30	44,42	47,66	46,25	47,52	45,62	43,90
HO	13,31	14,71	14,46	12,50	12,35	13,24	13,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösl.	1,31	2,94	0,82		1,27	1,99	1,61
Unlösl.	93,60	19,61		25,00	4,33	10,80	9,66
	194,91	122,55	100,82	125,00	105,60	112,79	111,27

Die von Forchhammer untersuchten Thonarten wurden vor der Analyse bei 100° getrocknet, hierauf durch Erhitzen mit Schwefelsäure analysirt; Berthier, behandelte sie abwechselnd mit kochender Kalilauge und Salzsäure. Der bei diesen Behandlungen ungelöst bleibende Rückstand, meistens aus Sand von Quarz und Feldspath bestehend, ist mit *Unlösl.* bezeichnet; die dem Thon fremdartigen Stoffe, welche in die Auflösung übergingen, mit *Lösl.* Zur leichtern Uebersicht ist der reine Thon auf 100 berechnet; so enthalten z. B. bei a 171,54 des untersuchten Thons 100 Th. reinen Thon, und 23,67 lösliche und 47,87 Th. unlösliche fremdartige Stoffe.

a. *Porcellanthon* von Sedlitz. Lösl. ist kohlensaurer Kalk und eine unbestimmte Materie mit Spuren von Kali und Natron; Unlösl. ist Quarzsand.

b. *Porcellanthon* von Schneeberg. Lösl. ist kohlensaurer Kalk mit einer Spur Natron.

c. *Porcellanthon* von Halle. Lösl. ist Kali, kohlensaurer Kalk, Bittererde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

d. *Porcellanthon* von Bornholm. Lösl. ist Kali, kohlensaurer Kalk Bittererde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

e. Erdiger *Lenzinit* von Kall. Lösl. ist Mangan- und Eisen-Oxyd mit Spuren Kali und kohlensaurem Kalk.

f. *Geschlämmter Thon* von Grofsalmerode. Lösl. ist Kali, Manganoxyd, Eisenoxyd und Spur kohlensaurer Kalk.

g. *Porcellanthon* von Limoges. Lösl. ist Natron, Bittererde und Manganoxyd.

h. Derselbe. Lösl. ist Bittererde; Unlösl. ist ein Kali- und Bittererde-haltender Feldspath.

i. *Weifser Thon* von Siegen. Lösl. ist Bittererde.

k. *Geschlämmter Porcellanthon* von Tarascon. Unlösl. ist Quarz und, wie es scheint, Natron-Spodumen.

l. *Geschlämmter Porcellanthon* von Pamiers. Lösl. ist Kalk und Bittererde; Unlösl. ist Quarz und Natron-Spodumen.

m und n. Bester *Porcellanthon* von Breage und St. Stephens in Cornwallis. Lösl. ist Bittererde; Unlösl. ist Quarz und Talk.

vergl. vorzüglich FORCHHAMMER (*Pogg.* 35, 331), BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 62, 225; auch *J. pr. Chem.* 10, 28).

Der *Passauer Porcellanthon* unterscheidet sich von dem übrigen durch 1 At. Wasser mehr.

			FUCHS.	FORCHHAMMER.
Al^2O^3	51,4	36,61	36,63	35,97
2 SiO^2	62	44,16	44,51	46,39
3 HO	27	19,23	18,86	17,64
$Al^2O^3, 2SiO^2 + 3Aq$	140,4	100,00	100,00	100,00
Kohlensaurer Kalk			0,90	3,02
Bittererde, Eisenoxyd, Manganoxyd . .				
Unlösliches			1,02	3,73
			101,92	106,75

Manches *verhärtete Steinmark* hat ungefähr die Zusammensetzung des Thons:

	KLAPROTH.	ZELLNER.
	a	b
Al^2O^3	36,50	36,2
SiO^2	45,25	49,2
HO	14,00	14,0
Fe^2O^3	2,75	0,5
KO	Spur	
	98,50	99,9

a Steinmark von Rochlitz; — b vom Buchberge bei Landshut.

Auch der *Halloyt* oder *Halloysit* scheint seiner Zusammensetzung nach gewöhnlicher Thon zu sein; der lufttrockne hält zwar mehr Wasser, gegen 4 At., aber der in der Darre getrocknete hält nicht viel mehr, als der Thon. Der Halloyt erscheint in weifsen, weichen, zart anzufühlenden Massen, von muschligem, wachsglänzenden Bruche, an der Zunge klebend, undurchsichtig oder an den Kanten durchscheinend, *nicht in Wasser zerfallend*, aber an Durchscheinheit zunehmend. Leicht durch Vitriolöl zersetzbar.

	BERTHIER.				BOUSSINGAULT.		OSWALD.	DUFRÉNOY.	
	a, 1	a, 2	b, 1	b, 2	c, 1	c, 2	d	e	f
Al^2O^3	35,49	32,4	39,06	34,0	39,4	35	35,00	33,66	32,45
SiO^2	47,75	43,6	44,94	39,5	44,9	40	40,25	40,66	43,10
HO	16,76	23,0	16,00	26,5	15,7	25	24,25	24,83	22,30
MgO	.	.	.	.	.	.	0,25		1,70
	100,00	99,0	100,00	100,0	100,0	100	99,75	99,15	99,55

a Halloyt von Housscha bei Bayonne, 1 in der Darre getrocknet, 2 lufttrocken; — b von Angleur bei Lüttich, 1 in der Darre getrocknet, 2 lufttrocken. Sowohl a als b werden durch kaltes Vitriolöl völlig zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. — c von Guateque in Neugranada, 1 bei 100° getrocknet, 2 lufttrocken; hält eine Spur Salmiak. — d aus Oberschlesien, hält eine Spur Mangan; — e von La Vouth; — f von Thiviers.

Der *Bol* ist gröfstentheils gewässerte 2fach kieselsaure Alaunerde, worin ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten ist. Er enthält je nach dem Trocknungszustande 2 oder 4 At. Wasser, wie dies wenigstens aus WACKENRODERS Analyse (*Kastn. Arch.* 11, 466) hervorgeht. Weich, von muschligem Bruch, braungelb ins Schwarzbraune, an den Kanten durchscheinend oder undurchsichtig, stark an der Zunge klebend, zerfällt in Wasser unter knisternder Entwicklung von Luftblasen in kleine Stücke. Leicht zu gelbem oder grünem Email schmelzbar.

f. *Dreifach kieselsaure Alaunerde.* — 1 At Alaunerde gibt mit 3 At. Kieselerde im heftigsten Gebläsefeuer eine weifse, harte, zusammengesinterte Masse. SEFSTRÖM. Das Steinmark vom Oemrichsberge ist ungefähr: $Al^2O^3,3SiO^2 + Aq.$; — der *Razoumoffskin:* $Al^2O^3,3SiO^2 + 3\,Aq.$

g. *Vierfach kieselsaure Alaunerde.* — α. *Trocken.* — Hierher gehört vielleicht THOMSONS *Nakrit* (hellgrüne, glänzende, biegsame, nicht elastische Schuppen von 2,788 spec. Gew.), — und GÖBELS sogen. *dreifach kieselsaure Alaunerde.*

	At.			THOMSON.	GÖBEL.
Al^2O^3	1	51,4	29,3	28,84	27,03
SiO^2	4	124	70,7	64,44	72,97
FeO	.	.	.	4,43	
HO	.	.	.	1,00	
	1	175,4	100,0	98,71	100,00

β. *Gewässert.* — Der von KLAPROTH untersuchte rothe *Agalmatolith* ist ungefähr: $Al^2O^3,4SiO^2 + Aq.$ (der von LYCHNELL untersuchte ist $Al^2O^3,5SiO^2$; noch anderer ist kieselsaure Bittererde und noch anderer kieselsaures Alaunerde-Kali). — KLAPROTHS *Cimolit* und BERTHIERS *Kaolin von Ellnbogen* ist $Al^2O^3,4SiO^2 + 3\,Aq.$

h. *Achtfach kieselsaure Alaunerde.* — Der von MEISSNER untersuchte *Malthacit* scheint zu sein: $Al^2O^3,8SiO^2 + 20\,Aq.$

Thonwaaren.

Auf der Eigenschaft des Thons, durch Glühen in eine steinharte Masse verwandelt zu werden, welche in Wasser nicht mehr zergeht, beruht seine Anwendung zur Bereitung von Ziegeln, Geschirren u. s. w. Um sein Schwinden beim Trocknen und Brennen zu vermindern, wird er meistens mit viel Quarzsand oder mit dem Pulver von gebranntem Thon versetzt. Je weniger der Thon Kalk, Kali u. s. w. hält, desto stärker kann er gebrannt werden, ohne zu schmelzen und desto festere dichtere Massen liefert er. Da er jedoch immer poros bleibt, so wird er meistens mit einer Glasur versehen, die aus einem leicht schmelzbaren, meistens Bleioxyd haltenden Glase besteht. Für Steingut und Porcellan wird sehr strengflüssiger Thon, aufser mit feinem Quarzsand, mit etwas Gyps oder Feldspath versetzt. Der Kalk des erstern und das Kali des letztern bewirkt in heftiger Hitze eine anfangende Schmelzung und Erweichung der Masse, wodurch ihre Porosität gröfstentheils aufgehoben wird.

B. *Kieselsaure Alaunerde mit Fluorsilicium oder Fluoraluminium.* — *Topas.* — Xsystem 2 u. 2gliederig; u' : u = 124° 20'. Leicht spaltbar nach p, weniger nach den a-Flächen des rhombischen Oktaeders. Spec. Gew. 3,4 bis 3,6. Härter als Quarz. Durchsichtig, farblos oder blass gefärbt. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, bedeckt sich jedoch in sehr starker Hitze mit kleinen Blasen; entwickelt dabei Flusssäure [wohl Fluorsilicium]. Löst sich in Borax langsam zu

klarem Glase; eben so in Phosphorsalz, unter Bildung eines Kieselskeletts, zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase. Gibt mit wenig kohlensaurem Natron schwierig eine blasige trübe Schlacke; mit mehr schwillt er an und wird unschmelzbar. Färbt sich beim Glühen mit Kobaltlösung schmutzigblau. Nicht durch Salzsäure zersetzbar. Berzelius.

	At.	Topas.		Berzelius. a	b	c	Klaproth. d
Al^2O^3	3	154,2	57,41	57,45	58,38	57,74	59
SiO^2	3	93	34,62	34,24	34,01	34,36	35
F — O	2	21,4	7,97	7,75	7,79	7,77	5
Fe^2O^3							Spur
	1	268,6	100,00	99,44	100,18	99,87	99

a und d ist Topas vom Schneckenstein; — b von Brasilien; — c Pyrophysalith von Finbo. Die einfachste Formel ist: $(3\,Al^2O^3, 2\,SiO^2) + (SiF^2) = 2(Al^2O^3, SiO^2) + (Al^2O^3, SiF^2)$. Hiernach wäre $\frac{1}{3}$ der Alaunerde, statt an SiO^2, an SiF^2 gebunden.

Der dem Topas ähnliche *Pyknit* ist vielleicht $3(Al^2O^3, SiO^2) + (SiF^2) = 2\,Al^2O^3, 3\,SiO^2 + Al^2O^3, SiF^2$.

	Pyknit.		Berzelius.	Klaproth.
3 Al^2O^3	154,2	51,47	51,00	49,5
4 SiO^2	124	41,39	38,43	43,0
2 F — O	21,4	7,14	8,84	4,0
Fe^2O^3				1,0
HO				1,0
	299,6	100,00	98,27	98,5

C. *Verbindungen der kieselsauren Alaunerde mit kieselsaurem Kali, Natron, Lithon, Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Ceroxydul, Yttererde, Süfserde, Manganoxydul und Eisenoxydul.*

Die Kieselerde schmilzt im Gebläsefeuer mit Alaunerde und Baryt oder Strontian leicht zu einem grünlichen Porcellan zusammen; mit Alaunerde und Kalk blofs bei Ueberschuss der Kieselerde. Kirwan. — Gleiche Theile Kalk, Bittererde, Alaunerde und Kieselerde schmelzen zu einem Glase. Achard. — 1 Th. Spinellpulver gibt mit 1,2 Th. Kieselerde eine sehr harte, abgerundete graue Masse, nicht am Platintiegel haftend, selbst als feinstes Pulver von keiner Säure angreifbar, aufser nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Kali. Abich (*Pogg.* 23, 307).

a. *7 bis 10 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.*

α Pennin. Spitzes Rhomboeder und kurze 6seitige Säule. Härter als Gyps; in dünnen Blättchen biegsam, nicht elastisch. Bei zurückfallendem Lichte schwarzgrün, bei durchfallendem in der Richtung der Axe smaragdgrün, senkrecht auf die Axe braun. — Gibt beim Erhitzen Wasser; blättert sich vor dem Löthrohr auf, und schmilzt an den Kanten zu gelbweifsem Schmelz. Löst sich in Borax und Phosphorsalz zu klarem, durch Eisen gefärbten Glas, in letzterem neben Kieselskelett. Gibt mit kohlensaurem Natron eine braungelbe Schlacke. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselerde, noch leichter in Schwefelsäure. Fröbel u. Schweizer (*Pogg.* 50, 523).

	At.	Pennin.		Schweizer. Monte Rosa.		
MgO	25	500	31,70	33,04	bis	32,34
FeO	5	176	11,16	11,30	—	11,36
Al^2O^3	3	154,2	9,78	9,32		9,69
SiO^2	18	558	35,38	33,82		33,07
HO	21	189	11,98	11,50		12,58
	1	1577,2	100,00	98,98		99,04

$10(MgO; FeO), 1\,Al^2O^3, 6\,SiO^2, 7\,Aq = 5[2(MgO; FeO), SiO^2] + Al^2O^3, SiO^2 + 7\,Aq.$

β. Der *englische Seifenstein* ist nach der Analyse von KLAPROTH: 7 MgO, 1 Al^2O^3, 8 SiO^2, 10 Aq; nach der von SVANBERG: 10 MgO, 1 Al^2O^3, 9 SiO^2, 7 Aq.

b. *6 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.*

α. *Fornacit.* — Eine krystallisirte Schlacke aus einem mit Torf geheitzten Kalkofen erschien in rhombischen Säulen, von 2,85 bis 3,11 spec. Gew., zwischen den Fingern zu zerbröckeln, schwierig, unter Aufschäumen an den Kanten schmelzbar, mit Salzsäure eine Gallerte liefernd, 23,7 Kalk, 11,8 Bittererde, 1,2 Manganoxydul, 4,0 Eisenoxydul, 14,5 Alaunerde und 43,0 Kieselerde haltend. REINSCH (*J. pr. Chem.* 25, 110). Ungefähr = 6 (CaO; MgO; MnO; FeO), 1 Al^2O^3, 5 SiO^2.

β. *Steatit von Snarum.* — 6 MgO, 1 (Fe^2O^3; Al^2O^3), 3 SiO^2, 6 Aq = 2 (3 MgO, SiO^2) + Al^2O^3, SiO^2 + 6 Aq.

	At.			HOCHSTETTER.	GIROWANSKI.
MgO	36	720	37,16	37,52	37,9
Fe^2O^3	1	78,4	4,05	4,48	3,1
Al^2O^3	5	257	13,27	12,52	13,2
SiO^2	18	258	28,80	32,03	30,2
HO	36	324	16,72	16,19	17,0
		1937,4	100,00	102,74	101,4

γ. *Pyrosklerit.* — 6 (MgO; FeO), 1 (Cr^2O^3; Al^2O^3), 4 SiO^2, 4 Aq = 3 (2 MgO, SiO^2) + (Al^2O^3, SiO^2) + 4 Aq. — Zeigt einen mehr und einen weniger deutlichen Blätterdurchgang, die einen rechten Winkel machen; von 2,74 spec. Gew.; von splittrigem Bruche; weicher als Flussspath. Grün. — Schmilzt schwierig vor dem Löthrohr zu grauem Glase; gibt mit Borax ein durch Chrom grün gefärbtes Glas, und, mit Kobaltlösung geglüht, eine graue Masse. Wird als sehr feines Pulver durch concentrirte Salzsäure völlig zersetzt, unter Abscheidung nicht gallertartiger Kieselerde. v. KOBELL.

	At.	*Pyrosklerit.*		v. KOBELL.
MgO	79	1580	33,30	31,62
FeO	5	176	3,71	3,52
Cr^2O^3	1	80,2	1,69	1,43
Al^2O^3	13	668,2	14,08	13,50
SiO^2	56	1736	36,59	37,03
HO	56	504	10,63	11,00
		4744,4	100,00	98,10

δ. *Humboldtilith, ächter Sarkolith.* — Xsystem 4gliedrig. *Fig.* 33; p : e = 146°. Spec. Gew. 2,91 bis 3,1; von der Härte des Apatits. Halbdurchsichtig Schmilzt leicht vor dem Löthrohr unter schwachem Blasenwerfen zu einem blasigen durchscheinenden Glase. Wird, auch nach dem Glühen, durch Salzsäure leicht zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. — Ist nach v. KOBELLS Analyse annähernd: 2 NaO, 17 CaO, 4 MgO, 1 FeO (Summe 24), — 4 Al^2O^3, — 24 SiO^2 = 3 (2 CaO, SiO^2) + Al^2O^3, 3 SiO^2.

ε. *Saponit.* Im frischen Zustande weich, seifenartig, erhärtet beim Trocknen oder zerfällt zu Pulver. Weifs, fett anzufühlen, an der Zunge klebend. Entwickelt beim Erhitzen Wasser; gibt vor dem Löthrohr Zeichen von anfangendem blasigen Schmelzen; löst sich in Borax oder Phosphorsalz zu einem trüben Glase, in letzterem neben Abscheidung eines Kieselskeletts. SVANBERG.

	At.	Saponit.		Svanberg. Svärdsjö.
CaO				0,7
MgO	6	120	27,69	26,5
Fe^2O^3				2,0
Al^2O^3	1	51,4	11,86	9,4
SiO^2	7	217	50,07	50,8
HO	5	45	10,38	10,5
$6MgO,SiO^2+Al^2O^3,SiO^2+5Aq$	1	433,4	100,00	99,9

c. 5 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.

α. Ripidolith. — $5(MgO;FeO), 1Al^2O^3, 3SiO^2, 4Aq$. Dem Chlorit verwandt. *Fig.* 132; p : r = 120°; r : r' = 128° 42'; r : r³ = 120°; spaltbar nach p Spec. Gew. 2,65. Schwarzgrün. Blättert sich vor dem Löthrohr auf, wird weifs und schmilzt an den Kanten zu weifsem Schmelz; löst sich in Borax unter Aufbrausen zu einem durch Eisen gefärbten Glase; verhält sich gegen Phosphorsalz wie der einaxige Glimmer. Wird durch Einkochen mit Vitriolöl völlig zersetzt. v. Kobell.

	At.	Ripidolith.		Kobell. Achmatowsk.	Varrentrapp.	Brüel. Zillerthal.
MgO	14	280	32,69	34,40	33,97	32,56
MnO	.	.	.	0,53		0,01
FeO	1	35,2	4,11	3,85	4,37	5,97
Al^2O^3	3	154,2	18,01	17,14	16,97	16,97
SiO^2	9	279	32,58	31,14	30,38	31,47
HO	12	108	12,61	12,20	12,63	12,42
		856,4	100,00	99,26	98,32	99,10

Die einfachere Formel: $6MgO, 1Al^2O^3, 3SiO^2 + 4Aq = 2(3MgO,SiO^2) + Al^2O^3, SiO^2 + 4Aq$ gibt bei der Berechnung etwas zu viel Bittererde.

β. Chonikrit. — $10(CaO;MgO;FeO), 2Al^2O^3, 7SiO^2, 6Aq = 5(2MgO, SiO^2) + 2(Al^2O^3, SiO^2) + 6Aq$. Nicht krystallisirt, dicht, von muschligem Bruche, 2,91 spec. Gew. und fast Kalkspath-Härte. Weifs, durchscheinend. Schmilzt ziemlich leicht, unter Blasenwerfen zu grauweissem Glas; gibt mit Kobaltlösung blaues Glas; löst sich langsam in Borax zu einem schwach durch Eisen gefärbten Glase. Wird durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzt, unter Ausscheidung nicht gallertartiger Kieselerde. v. Kobell.

	At.	Chonikrit.		Kobell.
CaO	11	308	12,85	12,60
MgO	28	560	23,35	22,50
FeO	1	35,2	1,47	1,46
Al^2O^3	8	411,2	17,14	17,12
SiO^2	28	868	36,19	35,69
HO	24	216	9,00	9,00
	1	2398,4	100,00	98,37

d. 4 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.

α. Der meiste *Chlorit* gehört hierher: $4(MgO;FeO), 1(Al^2O^3;Fe^2O^3), 2SiO^2, 3Aq = 4MgO,SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2 + 3Aq$. — Xsystem 6gliedrig; nach p in feine, nicht elastische Blätter, spaltbar; von 2,7 bis 2,85 spec. Gew.; weich; dunkelgrün. Vor dem Löthrohr fast unschmelzbar. Durch kochendes Vitriolöl zersetzbar.

	At.		*Chlorit.*	KOBELL. Zillerthal.	KOBELL. Rauris.	VARRENTRAPP. St. Gotthard.
MgO	3	60	25,47	24,89	14,69	17,09
MnO	.	.	.	0,47	0,62	
FeO	1	35,2	14,94	15,23	26,87	28,79
Al^2O^3	1	51,4	21,81	20,69	18,47	18,50
SiO^2	2	62	26,32	27,32	26,06	25,37
HO	3	27	11,46	12,00	10,45	8,96
Unzersetzter Rückstand					2,24	
		235,6	100,00	100,60	99,40	98,71

In dem Chlorit von Rauris und in dem vom St. Gotthard beträgt die Kieselerde etwas mehr, als 2 At. — Der von VARRENTRAPP analysirte Chlorit von PFITSCH ist = 3 MgO, 1(Al^2O^3;Fe^2O^3), 3 SiO^2, 3 HO.

β. Der meiste *einaxige* oder *Magnesia-Glimmer* gehört hierher. — 4 MO, 1 Al^2O^3, 4 SiO^2 = 2(2 MO, SiO^2) + Al^2O^3, 2 SiO^2. Unter MO ist MgO nebst KO und FeO zu verstehen; ein Theil der Alaunerde ist durch Eisenoxyd vertreten; häufig kommen kleine Mengen von CaF und Aq vor — Xsystem 3gliedrig; kurze regelmäſsig 6seitige Säulen und stark entscheitelte Rhomboeder. *Fig.* 135 u. 153; sehr leicht nach p in sehr dünne elastische Blätter spaltbar. Spec. Gew. 2,78 bis 2,94; Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Dunkelgrün und braun ins Schwarze; auf den Spaltungsflächen von metallischem Perlglanz; durchscheinend; im polarisirten Lichte 1axig. Entwickelt beim Erhitzen wenig Wasser und nur bisweilen Flusssäure. Schmilzt verschieden leicht zu trübem Glas. Wird von Salzsäure wenig angegriffen, aber durch Schwefelsäure völlig zersetzt.

	At.	*Einaxiger Glimmer.*		KOBELL. Miask.	H. ROSE. Miask.	At.			v. KOBELL. Karosulik.
KO	4	198,8	8,44	8,58	5,61	5	236	9,00	8,76
MgO	19	380	16,14	16,15	15,70	24	480	18,31	18,86
Mn^2O^3	.	.	.	.	0,63				
FeO	9	316,8	13,46	9,36		7	246,4	9,40	5,05
Fe^2O^3	2	156,8	6,67	10,38	19,03	.	.	.	4,50
Al^2O^3	6	308,4	13,10	12,83	12,67	9	462,6	17,64	16,88
SiO^2	32	993	42,19	42,12	40,00	36	1116	42,56	41,00
HO	.	.	.	1,07		9	81	3,09	4,30
F—O	.	.	.	.	2,10	.	.	.	Spur
TiO^2	.	.	.	.	1,63				
	1	2353,8	100,00	100,49	97,37	1	2622	100,00	99,35

	At.			v. KOBELL. Monroe.	At.			SVANBERG. Sala.
KO	8	377,6	10,82	10,83	4	188,8	5,61	6,03
MgO	37	740	21,20	21,54	44	880	26,17	25,97
CaO	.	.	.	.	.	.	.	0,14
MnO	.	.	.	.	.	.	.	1,06
FeO	3	105,6	3,03					
Fe^2O^3	2	156,8	4,49	7,50	3	235,2	6,99	7,11
Al^2O^3	10	514	14,73	16,16	9	462,6	13,76	12,86
SiO^2	48	1488	42,64	40,00	48	1488	44,26	42,46
HO	12	108	3,09	3,00	12	108	3,21	3,17
F—O	.	.	.	0,53	.	.	.	0,35
TiO^2	.	.	.	0,20				
	1	3490	100,00	99,76	1	3362,6	100,00	99,15

Künstlicher Glimmer. — Fand sich in einer Schlacke, welche wenig Kali und Kalk und viel Bittererde hielt. — 6seitige Tafeln, leicht schmelzbar. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355).

γ *Orthit*. — 4 (CaO; MgO; CeO; LaO; YO; MnO; FeO), 1 (Fe^2O^3; Al^2O^3), 4 SiO^2, nebst sehr veränderlichen Mengen von Wasser = 4 (CaO etc.), 2 SiO^2 + (Fe^2O^3; Al^2O^3), 2 SiO^2 + x Wasser. — Spec. Gew. 3,28 bis 3,64, von der Härte des Quarzes und muschligem Bruche. Schwarzgrau, oder pechschwarz; undurchsichtig. — Gibt beim Erhitzen Wasser, und zeigt Erglimmen; bläht sich vor dem Löthrohre auf, und schmilzt unter Kochen zu einem schwarzen blasigen Glase; gibt mit Borax oder Phosphorsalz durch Eisen gefärbtes Glas; schmilzt mit wenig kohlensaurem Natron zusammen, schwillt mit mehr zu einer Schlacke auf. Löst sich, wenn er nicht zuvor geglüht wurde, in Salzsäure unter Gallertebildung.

	Berzelius.		Berlin.	Th. Scheerer.
	Finbo.	Gottliebsgang.	Ytterby.	Fillefjeld.
KO,NaO	. . .	. . .	0,61	
CaO	4,87	7,84	5,48	10,42
MgO	. . .	. . .	0,61	0,86
CeO	17,39	19,44	4,98 }	21,43
LaO	. . .	. . .	. . }	
YO	3,80	3,44	29,81	1,91
MnO	1,36	3,40	. . .	0,85
FeO	11,42	12,44	9,06	14,90
Al^2O^3	14,00	14,80	8,18	14,26
SiO^2	36,25	32,00	36,24	34,93
HO	8,70	5,36	4,59	0,52
	97,79	98,72	99,56	100,08

Bei der dritten Analyse möchte das Manganoxydul und Eisenoxydul ganz und bei der vierten einem kleinen Theile nach als Manganoxyd und Eisenoxyd zu berechnen sein.

e. *3 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.*

α. *Gehlenit*. — Gerade 4seitige Säule, nach p spaltbar. Spec. Gew. 2,9 bis 3,0. Härter als Apatit. Vor dem Löthrohr sehr schwer schmelzbar; schwierig in Borax oder Phosphorsalz löslich. Vor und nach dem Glühen durch Salzsäure völlig zersetzbar, unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde.

	At.	*Gehlenit.*		Kobell.	Fuchs.
CaO	24	672	37,76	37,4	35,30
MgO	3	60	3,37	3,4	
FeO	. .	. .	. .	4,4 }	6,56
Fe^2O^3	1	78,4	4,41	}	
Al^2O^3	8	411,2	23,11	21,4	24,80
SiO^2	18	558	31,35	31,0	29,64
HO	. .	. .	. .	2,0	3,30
	1	1779,6	100,00	99,6	99,60

Hiernach wäre der Gehlenit: 3 (CaO; MgO), 1 (Fe^2O^3; Al^2O^3), 2 SiO^2. Sollte jedoch das Eisen in ihm als Oxydul oder Oxyd-Oxydul vorkommen, so würde die Formel nicht passen. Falls der Wassergehalt wesentlich sein sollte, so beträgt er auf 2 At. Kieselerde $\frac{1}{2}$ At.

β. *Euklas*. — Die Formel ist jedoch nur entfernt annähernd, und daher zweifelhaft: 3 GO, 1 Al^2O^3, 2 SiO^2 = 3 GO, SiO^2 + Al^2O^3, SiO^2. — Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 86 nebst vielen andern Flächen. i : Kante zwischen u und u = 130° 8'; i' : α = 126° 51'; u' : u = 65° 42'; u : t = 122° 51'; α : t = 126° 51'; sehr leicht spaltbar nach t, weniger nach m. Haüy. Spec. Gew. 3,06; härter als Topas. Schwillt vor dem Löthrohr zu einer blumenkohlartigen Masse an, und schmilzt an dünnen Kanten zu weifsem Schmelz; löst sich in Borax sehr langsam, unter

etwas Aufbrausen zu einem wasserhellen Glase; gibt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett und ein wasserhelles, beim Erkalten opalisirendes Glas; gibt mit wenig kohlensaurem Natron ein trübes, mit mehr ein klares Glas. Nicht durch Säuren angreifbar.

	At.	*Euklas.*		BERZELIUS.
GO	3	38,1	25,15	21,78
Fe^2O^3				2,22
Al^2O^3	1	51,4	33,93	30,56
SiO^2	2	62	40,92	43,22
SnO^2				0,70
	1	151,5	100,00	98,48

γ. *Vesuvian*, *Idokras*. — 3 (CaO; MgO; MnO; FeO), 1 (Fe^2O^3; Al^2O^3), 3 SiO^2 = 3 CaO, 2 SiO^2 + Al^2O^3, SiO^2. — Xsystem 4gliedrig. *Fig.* 28, 31, 39 u. a. Gestalten. p : e = 142° 54′; unvollkommen spaltbar nach p und q. HAUY. Spec. Gew. 3,31 bis 3,45; härter als Feldspath. Durchsichtig, gelbgrün u. s. w. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und unter Aufschäumen zu einem gelbgrünen oder bräunlichen Glase; löst sich leicht in Borax und Phosphorsalz zu einem durch Eisen gefärbten Glase, welches bei Phosphorsalz ein Kieselskelett enthält, und beim Erkalten opalisirt; gibt mit weniger kohlensaurem Natron schwierig ein Glas, mit mehr eine schlackige Masse. BERZELIUS. In einem Tiegel geschmolzen, liefert Vesuvian von Egg, von 3,45 spec. Gew., ein Glas von nur 2,944 bis 2,965 spec. Gew. und der vom Wiluifluss ein Glas von derselben Farbe und Durchscheinheit, wie vor dem Schmelzen, aber weicher. MAGNUS. Auch ist der Vesuvian vor dem Schmelzen nur theilweise durch Salzsäure zersetzbar, nach demselben vollständig, unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde. v. KOBELL. vgl. (I, 101, unten).

				KARSTEN.		MAGNUS.
	At.	*Vesuvian.*		Piemont.	Vesuv.	Slato-oust.
CaO	49	1372	33,26	33,85	33,71	35,79
MgO	5	100	2,43	2,70	3,10	0,77
MnO	.	.	.	0,75	0,10	1,49
FeO	.	.	.	.	.	4,67
Fe^2O^3	2	156,8	3,80	4,30	6,25	
Al^2O^3	16	822,4	19,93	18,10	18,50	18,11
SiO^2	54	1674	40,58	39,25	37,50	37,18
	1	4125,2	100,00	98,95	99,16	98,01

Die meisten Analysen des Vesuvians lassen sich nicht genau nach der Formel berechnen; sie geben, wenn man auch alles Eisen als Oxyd berechnet, zu viel stärkere Basis oder zu wenig Kieselerde. — In einigen Vesuvianen kommt etwas Natron, in andern etwas Phosphorsäure vor.

Künstlichen Vesuvian fand BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 172) in der Schlacke eines mit Kooken betriebenen Hoheisenofens.

δ. *Granat.* — Hat dieselbe Formel, wie der Vesuvian und ist mit ihm dimorph. — Xsystem regulär; vorzüglich Rhomboidaldodekaeder und Leucitoeder (*Fig* 3 u. 11); undeutlich spaltbar nach d. Spec. Gew. 3,4 bis 4,3; etwas härter als Quarz; durchsichtig, mannigfach gefärbt. — Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und ruhig zu durchsichtigem Glas; verhält sich gegen Flüsse dem Vesuvian ähnlich. Das durch Schmelzen des Granats erhaltene Glas hat ein geringeres spec. Gew.; das spec. Gew. des Granats von Grönland nimmt beim Schmelzen von 3,9 auf 3,05 ab, das des Granats (Grossulars) vom Wilui von 3,63 auf 2,95, und letzteres Glas kommt mit dem geschmolzenen Vesuvian vom Wilui in physischen und chemischen Verhältnissen überein. vgl. (I, 101, unten).

Während der rohe Granat nicht, oder bei gröfserm Kalkgehalt nur theilweise durch Salzsäure angegriffen wird, so ist der geschmolzene vollständig zersetzbar, unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde; bei kalkreichen Granaten reicht hierzu schon das Rothglühen hin. KOBELL.

Alle Granate sind, vorzüglich nach TROLLE WACHTMEISTERS Versuchen, zu betrachten als Gemische der folgenden Granatarten nach veränderlichen Verhältnissen:

1) $3 CaO, Al^2O^3, 3 SiO^2$; 2) $3 MgO, Al^2O^3, 3 SiO^2$;
3) $3 MnO, Al^2O^3, 3 SiO^2$; 4) $3 FeO, Al^2O^3, 3 SiO^2$;
5) $3 CaO, Fe^2O^3, 3 SiO^2$; 6) $3 MgO, Fe^2O^3, 3 SiO^2$;
7) $3 MnO, Fe^2O^3, 3 SiO^2$; 8) $3 FeO, Fe^2O^3, 3 SiO^2$.

Die Verbindung 1 (*Kalk-Thongranat*) ist vorwaltend im *Kaneelstein*, *Grossular* und weifsen Granat von Tellemarken; — die Verbindung 2 (*Talk-Thongranat*) im schwarzen Granat von Arendal; — die Verbindung 3 (*Mangan-Thongranat*) in einem Granat aus Nordamerica, von SEYBERT untersucht, und im Granat von Broddbo; — die Verbindung 4 (*Eisen-Thongranat*), im orientalischen *Almandin* und anderm rothen edlen Granat; — die Verbindung 5 (*Kalk-Eisengranat*) im gemeinen gelben, braunen und schwarzen Granat, so auch im *Melanit*; — die Verbindungen 6, 7 und 8 treten in keinem Granat vorherrschend auf. Der *Pyrop*, welcher vorzüglich aus den Verbindungen 1, 2 und 5 besteht, ist durch einen Gehalt an Chrom ausgezeichnet, welches wahrscheinlich als Chromoxyd einen Theil der Alaunerde vertritt.

ε. *Allanit, Cerin.* — $3 (CaO; CeO; FeO), 1 (FeO^3; Al^2O^3), 3 SiO^2 = 3 (CaO; CeO; FeO), 2 SiO^2 + (FeO^3; Al^2O^3), SiO^2$. — Spec. Gew. 3,4 bis 3,8; härter als Apatit; von muschligem Bruche. Pechschwarz, undurchsichtig. Schmilzt unter schwachem Blasenwerfen zu schwarzem Glase. Meistens durch Salzsäure unter Gallertbildung zersetzbar, jedoch der von Snarum sehr unvollkommen, und der von der Bastnäsgrube gar nicht. — Die folgende Berechnung bezieht sich auf STROMEYERS Analyse. HERMANN betrachtet das von ihm analysirte Fossil von Miask als Orthit, doch entspricht seine Zusammensetzung mehr der des Allanits.

				STROMEYER.	HERMANN.	TH. SCHEERER.	
		Allanit.		Iglorsoit.	Miask.	Jotunfjeld.	Snarum.
CaO	6	168	10,40	11,08	9,25	12,02	11,75
MgO	.	.	.	.	2,06	0,78	0,56
CeO	7	378	23,40	21,60	17,39	13,34	13,73
LaO	.	.	.	.	.	5,80	7,50
MnO	.	.	.	0,40	2,37	0,98	
FeO	5	176	10,89	15,10	13,03	15,55	15,51
Fe^2O^3	1	78,4	4,85				
Al^2O^3	5	257	15,91	15,23	18,21	16,23	16,40
SiO^2	18	558	34,55	33,02	35,49	35,15	34,00
HO	.	.	.	3,00	2,00	0,50	
	1	1615,4	100,00	99,43	99,80	100,35	99,45

ζ. *Beryll, Smaragd, Davidsonit.* — $3 GO, 1 Al^2O^3, 6 SiO^2 = 3 (GO, SiO^2) + Al^2O^3, 3 SiO^2$ — Xsystem 6gliedrig. *Fig.* 135, 136, 137, 140 u. a. Gestalten; p : r (*Fig.* 136) = 135°; p : r (*Fig.* 137) = 150°; leichter nach p, weniger nach s spaltbar. — Spec. Gew. 1,58 bis 2,73; härter als Quarz. Vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten zu trübem blasigen Glas schmelzbar; gibt mit Borax oder kohlensaurem Natron ein klares Glas; mit Phosphorsalz, ohne Abscheidung eines Kieselskeletts, ein klares, sich beim Erkalten trübendes Glas. Durch Säuren nicht zersetzbar; nur nach heftigem Glühen theilweise durch Schwefelsäure. Liefert, nach BERTHIER, mit gleich viel weifsem Marmor im Kohlentiegel dem Essenfeuer ausgesetzt, ein wasserhelles Glas, dessen Pulver durch Salz- oder Schwefel-Säure völlig unter Gallertbildung zersetzbar ist.

	At.	*Beryll.*		VAUQUELIN. Brasilien.	BERZELIUS. Broddbo.	TH. SCHEERER. Modum.	C. GMELIN. Limoges.
CaO				0,25		0,18	
GO	3	38,1	13,83	12,50	13,13	12,56	13,51
Cr^2O^3	.	.	.	0,30	TaO^5 0,72		
Fe^2O^3	.	.	.	1,00	0,72	0,53	
Al^2O^3	1	51,4	18,66	15,75	17,60	19,64	17,63
SiO^2	6	186	67,51	68,50	68,35	67,00	67,54
	1	275,5	100,00	98,30	100,52	99,91	98,68

f. *2 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.*

a. Prehnit. — 2 CaO, — 1 Al^2O^3, — 3 SiO^2, — 1 Aq = 2 (CaO, SiO^2) + Al^2O^3, SiO^2 + Aq. — Xsystem 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 61, 49, 70 u. a.; u' : u = 102° 40'; p : i = 155° 23'; leichter nach p, weniger leicht nach u spaltbar. HAUY. Spec. Gew. 2,92; härter als Feldspath. Durchscheinend, hellgefärbt. — Verliert beim Erhitzen Wasser, ohne undurchsichtig zu werden; schmilzt vor dem Löthrohr unter starkem Blasenwerfen zu einem blasigen Glase. Im rohen Zustande unvollständig von Säuren angreifbar, nach starkem Glühen oder Schmelzen vollständig, eine Gallerte damit bildend. v. KOBELL.

	At.			WALMSTEDT. Dumbarton.	Edelforfs.	REGNAULT. B. d'Oisans.
CaO	2	56	26,74	26,43	26,28	23,47
Mn^2O^3					0,15	
Fe^2O^3				0,74	6,81	4,61
Al^2O^3	1	51,4	24,55	24,26	19,30	23,44
SiO^2	3	93	44,41	44,10	43,03	44,50
HO	1	9	4,30	4,18	4,43	4,44
	1	209,4	100,00	99,71	100,00	100,46

β. Mancher *einaxige* oder *Magnesia-Glimmer* gehört hierher. vgl. (II, 399). — 2 MO, — Al^2O^3, — 3 SiO^2 = 2 (MO, SiO^2) + Al^2O^3, SiO^2. — MO ist MgO nebst KO, CaO und FeO; ein Theil von Al^2O^3 ist durch Fe^2O^3 vertreten. Der Glimmer hält kleine Mengen von CaF und Wasser, von welchen es unausgemacht ist, ob sie wesentlich sind.

	At.	*Einax. Glimmer.*		SVANBERG. Pargas.	At.			SVANBERG Rosendal
KO	5	236	9,26	8,45	3	141,6	4,26	4,05
CaO				0,26	1	28	0,84	0,90
MgO	13	260	10,20	10,27	18	360	10,82	11,26
MnO				0,75				0,44
FeO	6	211,2	8,29		10	352	10,58	20,71
Fe^2O^3	1	78,4	3,08	10,39	5	392	11,78	
Al^2O^3	11	565,4	22,19	21,68	11	565,4	16,99	16,85
SiO^2	36	1116	43,80	42,58	48	1488	44,73	44,41
HO	9	81	3,18	3,35				1,13
CaF				1,06				0,84
	1	2548	100,00	98,79	1	3327	100,00	100,59

γ. Tachylyt oder *muschliger Augit.* — Amorph, von muschligem Bruch, und 2,714 spec. Gew. Schwarz. Schmilzt sehr leicht zu einem undurchsichtigen Glase. Durch kalte concentrirte Salzsäure völlig zersetzbar. Scheint nach der Analyse von C. GMELIN ungefähr zu sein: 2 (KO; NaO; CaO; MgO; MnO; FeO), 1 (Fe^2O^3; Al^2O^3), 4 SiO^2.

g. *3 At. stärkere Basis auf 2 At. Alaunerde.*

a. Epidot. — $3(CaO;MgO;MnO;FeO), 2(Fe^2O^3;Al^2O^3), 4SiO^2 = 3(CaO\ etc.), 2SiO^2 + 2(Al^2O^3, SiO^2)$. — Xsystem 1 und 2gliedrig. Grundform: gerade rhomboidische Säule; Winkel der Seitenkanten = 114° 37′ und 65° 23′. Haüy. Nach Brooke ist von dieser Form des Pistacits die des Zoisits abweichend. Letzterer ist eine schiefe rhombische Säule; *Fig.* 87 nebst andern Flächen; u′ : u = 116° 30′ u. s. w. Spec. Gew. 3,0 bis 3,5; härter als Feldspath.

1. *Kalkepidot*, *Zoisit.* Vorzugsweise $3CaO, 2Al^2O^3, 4SiO^2$. Wenig gefärbt. Schwillt vor dem Löthrohr an, wirft Blasen, und schmilzt an den Kanten zu einem klaren Glase; schwillt mit Borax an, und löst sich zu klarem Glas; schwillt in Phosphorsalz an, und löst sich leicht mit Brausen unter Abscheidung des Kieselskeletts; bildet mit sehr wenig kohlensaurem Natron ein blassgrünes Glas, schwillt mit mehr zu einer weifsen unschmelzbaren Masse an; gibt mit Kobaltlösung blaues Glas. Berzelius. Durch Salzsäure unvollkommen zersetzbar, nach starkem Glühen oder Schmelzen vollständig, unter Gallertbildung.

	At.			Stromeyer. Sterzing.	Geffken. Fichtelgebirge.
KO u. NaO				0,89	
CaO	3	84	27,03	23,86	18,85
MnO				0,17	7,55
FeO				2,24	4,24
Al^2O^3	2	102,8	33,07	31,97	29,83
SiO^2	4	124	39,90	39,92	40,03
HO				0,95	
	1	310,8	100,00	100,00	100,50

2. *Eisenepidot*, *Pistacit.* — Es ist ein gröfserer Theil des Kalks durch Eisenoxydul und der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten. Durchsichtig, grün. Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten und schwillt dann zu einer dunkelbraunen Masse auf, die bei stärkerem Blasen schwarz wird und sich etwas abrundet. Berzelius.

	At.			Descotils. Dauphinée.	Beudant. St. Jean.	Vauquelin. Arendal.
CaO	10	280	14,37	14,0	16,2	15,0
Mn^2O^3				1,5		1,5
FeO	8	281,6	14,45			
Fe^2O^3	1	78,4	4,02	17,0	14,0	24,0
Al^2O^3	11	565,4	29,00	27,0	28,9	21,0
SiO^2	24	744	38,16	37,0	40,9	37,0
	1	1949,4	100,00	96,5	100,0	98,5

3. *Manganepidot.* — Manganoxydul ersetzt einen grofsen Theil des Kalks und Manganoxyd nebst Eisenoxyd einen Theil der Alaunerde. Bei der geringen Uebereinstimmung der Analysen ist eine Berechnung unzulässig; die von Cordier gibt ungefähr: $28CaO, 9MnO$; — $1Mn^2O^3$, $8Fe^2O^3$, $9Al^2O^3$; — $36SiO^2$.

	Cordier.	Hartwall.
CaO	14,5	21,65
MgO		1,82
MnO	12,0	
Mn^2O^3		14,08
Fe^2O^3	19,5	6,60
Al^2O^3	15,0	17,65
SiO^2	33,5	38,47
	94,5	100,27

β. *Mejonit.* — Xsystem 4gliedrig. *Fig.* 29, ohne p-Fläche; r : e = 121° 45'; spaltbar nach q und r. Spec. Gew. 2,65. Wasserhell. — Schmilzt vor dem Löthrohr unter starkem Aufschäumen zu einem blasigen farblosen Glase. BERZELIUS. Wird durch Salzsäure unter Gallertbildung völlig zersetzt. — Scheint dieselbe Zusammensetzung zn haben, wie der Zoisit, nur dass ein kleiner Theil des Kalks durch Kali und Natron ersetzt ist.

	At.			STROMEYER. Vesuv.	L. GMELIN. Vesuv.
NaO,KO				1,81	2,4
CaO	3	84	27,03	24,25	22,1
Fe^2O^3				0,18	1,0
Al^2O^3	2	102,8	33,07	32,73	30,6
SiO^2	4	124	39,90	40,53	40,8
	1	310,8	100,00	99,50	96,9

γ. Der *Weifsit* oder *schalige Triklasit* scheint nach TROLLE WACHTMEISTERS Analyse zu sein: 3(KaO;NaO;MgO;ZnO;MnO;FeO), — $2Al^2O^3$, — $8SiO^2$.

δ. *Phakolith.* — In der Krystallform dem Chabasit ähnlich; verhält sich vor dem Löthrohr gleich andern Zeolithen. Scheint nach ANDERSONS Analyse (*N. Ed. Phil. J.* 34, 23) 3CaO, $2Al^2O^3$, $8SiO^2$, 10Aq zu enthalten.

h. *1 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.*

α. $MO,Al^2O^3,2SiO^2 = MO,SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2$.

Unter MO ist KO,NaO,CaO,MgO u. s. w. verstanden.

1. *Künstliche Kaliverbindung.* — Schmelzt man 2 Th. Alaunerde und 3 Th. Kieselerde mit 15 Th. oder mehr kohlensaurem Kali zusammen, und zieht die gepulverte Masse mit Wasser aus, so bleibt diese Verbindung ungelöst; sie ist durch Salzsäure zersetzbar. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
KO	47,2	29,39	28,65
Al^2O^3	51,4	32,01	32,04
$2SiO^2$	62	38,60	39,31
	160,6	100,00	100,00

2. *Künstliche Natronverbindung.* — Wird auf dieselbe Weise erhalten, und hat dieselbe Zusammensetzung. BERZELIUS. NaO,SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2.

3. *Elaeolith, Nephelin.* — Xsystem 6gliedrig. *Fig.* 135 u. 137; p : r = 151° 53'. Spec. Gew. 2,5 bis 2,6. Härter als Apatit. Wasserhell. — Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem blasigen farblosen Glase; löst sich in Borax langsam zu wasserhellem Glas; in Phosphorsalz langsam, unter Abscheidung des Kieselskeletts zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase; färbt sich mit Kobaltlösung an den geschmolzenen Kanten blau. BERZELIUS. Stücke des Minerals trüben sich in Salpetersäure; das Pulver wird durch Salzsäure völlig zersetzt unter Gallertbildung.

a. Die einfachere Formel für den Nephelin würde sein: (KO;NaO), SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2; oder ausführlicher: (KO,SiO^2) + 4(NaO,SiO^2) + 5(Al^2O^3,SiO^2.)

b. Genauer den meisten Analysen entsprechend ist jedoch folgende (der von TH. SCHEERER vorgeschlagenen ähnliche) Formel: (KO,$2SiO^2$), + 4(NaO,SiO^2) + 5(Al^2O^3,SiO^2); es kommen hier auf 5 At. stärkere Basis und 5 At. Alaunerde nicht 10, sondern 11 At. Kieselsäure.

	Berechnung nach Formel a,			nach Formel b.		
	At.			At.		
KO	1	47,2	6,39	1	47,2	6,13
NaO	4	124,8	16,89	4	124,8	16,21
Al^2O^3	5	257	34,77	5	257	33,37
SiO^2	10	310	41,95	11	341	44,29
	1	739	100,00	1	770	100,00

	Nephelin.			*Elaeolith.*		
	Th. Scheerer.		Bromeis.	Th. Scheerer.		
	Katzenbuckel.	Vesuv.	Miask.	Miask.	Brevig.	Fredrikswärn.
KO	5,60	4,52	6,43	5,69	5,10	5,45
NaO	15,83	15,91	15,14	15,70	15,67	15,95
CaO	0,84	2,01	0,33	0,26	0,28	0,33
MgO		Spur	0,61	Spur		
Fe^2O^3	1,07	0,44	Spur	0,57	0,86	0,45
Al^2O^3	32,31	34,06	34,06	33,12	32,14	32,63
SiO^2	43,70	44,04	42,42	44,07	44,59	45,31
HO	1,39	0,21	0,46	0,90	2,05	0,60
HCl		0,14	0,04	0,06		
SO^3		0,05		0,07		
	100,74	101,38	99,49	100,44	100,69	100,72

4. *Wernerit, Skapolith.* — 1 CaO, 1 Al^2O^3, 2 SiO^2 = CaO,SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2. — Xsystem 4gliedrig. *Fig.* 39, ohne p-Fläche; e : r ungefähr 121°; spaltbar nach q und r. Spec. Gew. 2,7 bis 2,8. Weicher als Feldspath. Farblos, durchscheinend. Schmilzt vor dem Löthrohr und schwillt zu einer durchscheinenden, nicht mehr schmelzbaren Masse auf; löst sich in Borax oder Phosphorsalz unter anhaltendem Brausen zu klarem Glas; gibt mit wenig kohlensaurem Natron ein klares Glas, welches mit mehr strengflüssig wird; gibt mit Kobaltlösung ein blaues Glas. Berzelius. Wird in fein gepulvertem Zustande durch Salzsäure völlig zersetzt, ohne Bildung von Kieselgallerte (Unterschied vom Mejonit).

	At.	*Wernerit.*		Walmstedt. Tunaberg.	Nordenskiold. Pargas.
CaO	1	28	19,80	19,37	18,96
FeO				0,61	
Al^2O^3	1	51,4	36,35	35,28	35,43
SiO^2	2	62	43,85	43,83	43,83
HO					1,03
	1	141,4	100,00	99,09	99,25

5. *Anorthit.* — Xsystem 1 und 1gliedrig. Grundform: *Fig.* 121. y : u = 94° 12′; y : v = 110° 57′; u : v = 117° 28′; spaltbar nach y und u. Spec. Gew. 2,763. G. Rose. Härter als Apatit. Uebrigens dem Feldspath ähnlich. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Feldspath, gibt jedoch mit kohlensaurem Natron bei jedem Verhältnisse einen weissen Schmelz, kein klares Glas. Berzelius. Wird durch concentrirte Salzsäure völlig zersetzt, ohne Gallertbildung. G. Rose. Hat dieselbe Formel, wie Skapolith, nur dass kleine Mengen des Kalkes durch Bittererde, Kali und Natron vertreten sind. — Hierher gehört auch Nordenskiolds *Amphodelit* von Lojo, welcher 2 Blätterdurchgänge zeigt, unter 94° 19′ gegen einander geneigt, von 2,763 spec. Gewicht. Auch gehört hierher der *Diploit* oder *Latrobit* aus Grönland. Xsystem 1 und 1gliedrig; die 2 deutlicheren Blätterdurchgänge machen mit einander nach Brooke einen Winkel von 93° 30′, nach Breithaupt von ungefähr 95°; spec. Gew. 2,72 Breithaupt, 2,8 Brooke. Es folgt das Mittel von 2 Analysen des Latrobits.

	At.	Anorthit.		G. Rose. Vesuv.	Abich. Vesuv a	b	Nordenskiold. Amphodelit.	C. Gmelin. Latrobit.
KO	.	.	.	.	0,25	0,88	.	6,57
NaO	.	.	.	.	0,27	Spur		
CaO	1	28	19,80	15,68	19,02	18,07	10,15	9,03
MgO	.	.	.	5,26	0,56	1,56	5,05	0,62
Fe^2O^3	.	.	.	0,74	0,70	0,33	FeO 1,70	Mn^2O^3 3,16
Al^2O^3	1	51,4	36,35	34,46	35,12	33,84	35,45	34,82
SiO^2	2	62	43,85	44,49	44,12	44,98	45,80	43,21
HO	.	.	.	.	.	.	.	2,04
	1	141,4	100,00	100,63	100,04	99,66	98,15	99,45

6. *Praseolith.* — Abgerundete 4-, 6-, 8- und 12-seitige Säulen, von 2,754 spec. Gew., härter als Kalkspath. Grün. Gibt beim Erhitzen Wasser; schmilzt schwierig an den Ecken zu blaugrünem Glase. Erdmann. Falls es erlaubt ist, das darin von Erdmann gefundene Eisenoxydul als Eisenoxyd zu betrachten, so ist die Formel: $MgO,SiO^2 + Al^2O^3, SiO^2 + Aq$; jedoch so, dass $\frac{1}{6}$ der Alaunerde durch Eisenoxyd ersetzt ist.

7. *Thomsonit, Comptonit.* — $NaO,SiO^2 + 3\,(CaO,SiO^2) + 4\,(Al^2O^3, SiO^2) + 8\,Aq$. — *Thomsonit.* — Xsystem 4gliedrig. Quadratische Säule mit Abstumpfung der Seiten- und Rand-Kanten und der Ecken. Spec. Gew. 2,37. Härter als Flussspath. Wasserhell. Bläht sich vor dem Löthrohr auf, wird undurchsichtig, schmilzt an den Kanten zu weifsem Schmelz. Gibt mit Säuren Gallerte. — *Comptonit.* — Xsystem 2 und 2gliedrig; *Fig.* 65 nebst m-Flächen. $i : i = 177° 35'$; $u' : u = 93° 45'$; spaltbar nach m, t und u. Härter als Flussspath. Wassserhell. Schäumt vor dem Löthrohr auf; gibt als Pulver mit Salpetersäure Gallerte.

				Thomsonit. Berzelius. Dumbarton.	*Comptonit.* Rammelsberg. Seeberg.	Zippe. Seeberg.	Melly. Elbogen.
KO					0,54		
NaO	1	31,2	4,87	4,53	3,85	6,53	6,25
CaO	3	84	13,11	13,54	13,43	11,96	12,60
Al^2O^3	4	205,6	32,08	30,70	30,84	32,00	31,07
SiO^2	8	248	38,70	38,30	38,74	38,25	37,00
HO	8	72	11,24	13,10	13,10	11,50	12,24
	1	640,8	100,00	100,17	100,50	100,24	99,16

β. $2MO,2Al^2O^3,5SiO^2 = 2(MO,SiO^2) + 2Al^2O^3,3SiO^2$.

1. *Jolith, Dichroit, Cordierit, Steinheilit, Peliom, Luchssapphir.* — Xsystem 2 und 2gliedrig. *Fig.* 70; $u' : u$ beinahe $= 120°$; unvollkommen spaltbar nach p und u. Spec. Gew 2,58; weicher als Quarz. Nach der Richtung der Axe blau, senkrecht darauf gelbgrau. — Schmilzt vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten zu einem klaren Glase von der Farbe des Steins. Löst sich schwierig in Borax und Phosphorsalz, in letzterem unter Abscheidung eines Kieselskeletts. Wird von Säuren nur wenig angegriffen. $3\,(MgO,SiO^2) + FeO,SiO^2 + 2\,(2\,Al^2O^3, 3\,SiO^2)$.

	At.	*Jolith.*		Stromeyer. Simiutak.	Bodenmais.	Bonsdorff. Orrijerfvi.
MgO	3	60	9,83	11,45	10,16	10,45
FeO	1	35,2	5,76	4,34	8,32	5,00
MnO				0,04	0,33	0,03
Al^2O^3	4	205,6	33,66	33,12	31,71	32,88
SiO^2	10	310	50,75	49,17	48,35	49,95
HO				1,20	0,59	1,75
	1	610,8	100,00	99,32	99,46	100,06

2. *Barsowit.* — Derb, theils körnig und von 2,751, theils dicht und von 2,74 spec. Gew. Weifs, durchscheinend. Schmilzt vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten unter schwachem Blasenwerfen zu blasigem Glas. Gibt mit Borax wasserhelles Glas; eben so mit Phosphorsalz, beim Erkalten opalisirend, nebst Kieselskelett; gibt mit gleich viel kohlensaurem Natron blasiges Glas; mit weniger eine weifse un-

schmelzbare Masse. Wird als Pulver durch erhitzte Salzsäure zu dicker Gallerte zersetzt. G. Rose (*Pogg.* 48, 567).

	At.			Varrentrapp.
CaO	7	196	15,71	15,30
MgO	1	20	1,60	1,42
Al^2O^3	8	411,2	32,97	33,78
SiO^2	20	620	49,72	49,05
	1	1247,2	100,00	99,56

3. *Esmarkit.* — 2 MgO, 2 Al^2O^3, 5 SiO^2, 2 Aq. Grofse abgerundete Säulen, nach der Endfläche spaltbar. Spec. Gew. 2,709; Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Entwickelt beim Erhitzen Wasser; schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten zu grauem Glas; löst sich in Borax und Phosphorsalz zu, durch Eisen gefärbten, Gläsern; gibt mit kohlensaurem Natron eine gelbe Schlacke. Erdmann.

	At.	*Esmarkit.*		Erdmann.
MgO	10	200	10,39	10,32
MnO				0,41
FeO	2	70,4	3,65	3,83
Al^2O^3	12	616,8	32,04	32,08
SiO^2	30	930	48,31	45,97
HO	12	108	5,61	5,49
CaO, PbO, CoO, CuO, TiO^2				0,45
	1	1925,2	100,00	98,55

4. *Fahlunit.* — 2 (KO; CaO; MgO; MnO; FeO), 2 Al^2O^3, 5 SiO^2, 3 Aq. — Schwarze Krystalle von der Form des Topases und 2,74 spec. Gewicht. Entfärbt sich vor dem Löthrohr, zerspringt und schmilzt an den Kanten unter geringem Aufschwellen zu Glas; färbt sich, mit Kobaltlösung geglüht, blau; gibt mit Borax oder Phosphorsalz durch Eisen gefärbtes Glas. Graf Trolle Wachtmeister.

				Trolle Wachtmeister.	
	At.	*Fahlunit.*		Terra-nova-Schacht	Louisen-Schacht.
KO	1	47,2	1,55	1,98	1,38
CaO	2	56	1,84	1,35	0,95
MgO	10	200	6,57	6,75	6,04
MnO	2	71,2	2,34	2,24	1,90
FeO	3	105,6	3,47	3,86	7,22
Al^2O^3	18	925,2	30,40	30,10	30,70
SiO^2	45	1395	45,84	44,60	44,95
HO	27	243	7,99	9,35	8,65
SiF^3				Spur	Spur
	1	3043,2	100,00	100,23	101,79

5. *Brevicit.* — 2 (NaO, CaO), 2 Al^2O^3, 5 SiO^2, 4 Aq. — Farblose Säulen und blättrig strahlige Masse.

				Sondén.
		Brevicit.		Ströni.
NaO	8	249,6	10,09	10,32
CaO	6	168	6,79	6,88
MgO				0,21
Al^2O^3	14	719,6	29,08	28,39
SiO^2	35	1085	43,85	43,88
HO	28	252	10,19	9,63
	1	2474,2	100,00	99,31

6. *Wasserhaltender Jolith.* — 2 (MgO; FeO), 2 Al^2O^3, 5 SiO^2, 4 Aq. — Regelmäfsig 6seitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten; spaltbar nach p. Etwas härter als Kalkspath. Grünbraun, durchscheinend. — Gibt beim Erhitzen Wasser und wird dabei nur etwas matter; wird vor dem Löthrohr blasser, ohne zu schmelzen Durch Säuren nicht völlig zersetzbar. v. Bonsdorff.

	At.			Bonsdorff.
MgO	3	60	8,79	9,00
FeO	1	35,2	5,16	5,30
Al^2O^3	4	205,6	30,11	30,05
SiO^2	10	310	45,40	45,05
HO	8	72	10,54	10,60
	1	682,8	100,00	100,00

7. *Mesol.* — Der von Faröe ist zu betrachten als 2(NaO;CaO), $2Al^2O^3, 5SiO^2$, 5Aq. Der von Aunaklef ist, jedoch minder genau: 1NaO, 1CaO, $2Al^2O^3, 5SiO^2$, 4Aq, und vielleicht mit dem Brevicit zu vereinigen. — Gibt mit Salzsäure Kieselgallerte.

	At.	*Mesol.*		Berzelius. Faröe.	Hisinger. Aunaklef.
NaO	2	62,4	5,76	5,63	10,81
CaO	4	112	10,34	11,43	8,07
Al^2O^3	6	308,4	28,48	28,00	26,80
SiO^2	15	465	42,95	42,60	41,52
HO	15	135	12,47	12,70	11,79
	1	1082,8	100,00	100,36	98,99

γ. $MO, Al^2O^3, 3SiO^2 = MO, SiO^2 + Al^2O^3, 2SiO^2$.

1. *Ryakolith* (Ein Theil des glasigen Feldspaths, während der andere zum gewöhnlichen Feldspath gehört). — 1(KO;NaO;CaO),$1Al^2O^3$, $3SiO^2$ = (KO;NaO;CaO),$SiO^2 + Al^2O^3, 2SiO^2$. — Xsystem 2 und 1gliederig. u' : u = 119° 21'; i : t = 90°; spaltbar nach i und t. Spec. Gew. 2,618. Vor dem Löthrohr etwas leichter schmelzbar, als Adular, und dabei die Flamme mehr gelb färbend. Wird durch Salzsäure unvoll ständig zersetzt, unter Abscheidung pulveriger Kieselerde.

	At.	*Ryakolith.*		G. Rose. Vesuv.
KO	3	141,6	6,58	5,92
NaO	8	249,6	11,60	10,56
CaO	1	28	1,30	1,07
MgO				0,23
Fe^2O^3				0,28
Al^2O^3	12	616,8	28,66	29,44
SiO^2	36	1116	51,86	50,31
	1	2152	100,00	97,81

2. *Labrador.* — 1 (NaO;CaO), $1Al^2O^3, 3SiO^2$, oder: NaO,SiO^2 + 3(CaO,SiO^2) + 4($Al^2O^3, 2SiO^2$). — Xsystem 1 und 1gliederig; spaltbar nach 2 Richtungen, die sich ungefähr unter 93° 30' schneiden. Spec. Gew. 2,69 bis 2,75. Dem Feldspath ähnlich. Verhält sich wie dieser vor dem Löthrohr, schmilzt jedoch etwas leichter. Wird durch concentrirte Salzsäure völlig zersetzt.

	At.	*Labrador.*		Abich. Aetna.	Segeth. Radomisl.	Le Hunte. Milngavie.
KO				0,22	0,22	
NaO	1	31,2	4,50	4,10	3,64	3,97
CaO	3	84	12,13	9,49	10,63	12,10
MgO				1,74		
MnO				0,89	Spur	
Fe^2O^3				1,60	2,34	0,30
Al^2O^3	4	205,6	29,68	26,46	27,19	29,97
SiO^2	12	372	53,69	53,48	55,35	52,34
HO				0,42	0,49	0,87
	1	692,8	100,00	98,40	99,86	99,55

Hierher gehören auch, wenigstens ihrer Zusammensetzung nach, der *Glaukolith* und *Ekebergit*. — *Glaukolith:* Spec. Gew. 2,721; weicher als Feldspath. Blau, durchscheinend. Schwierig schmelzbar; langsam in Borax und Phosphorsalz löslich. BERGEMANN. — *Ekebergit.* Wegen seiner mineralogischen Aehnlichkeit meistens mit dem Mejonit und Wernerit vereinigt, wogegen jedoch die vorhandenen Analysen sprechen. Zeigt einen deutlichen Blätterdurchgang. Härter als Wernerit. Spec. Gew. 2,746. Wasserhell. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Wernerit.

	Glaukolith.	*Ekebergit.*		
	BERGEMANN.	NORDENSKIOLD.	HARTWALL u. HEDBERG.	
	Baikal.	Ersby.	Ersby.	Petteby.
KO	1,27			
NaO	2,97		3,86	5,12
CaO	10,27	15,46	13,53	9,33
MgO	3,73		} 0,55	1,91
FeO	0,10			
MnO	0,87			
Al^2O^3	27,60	29,23	27,60	32,27
SiO^2	50,58	54,13	52,11	51,34
HO	1,73	1,07	0,73	1,00
	99,12	99,89	98,38	100,97

3. *Pinit.* — $KO,SiO^2 + FeO,SiO^2 + 2(Al^2O^3, 2SiO^2) + Aq? = (KO;FeO), SiO^2 + Al^2O^3, 2SiO^2$. — Xsystem 6gliederig. *Fig.* 135 und 139 (ohne die Abstufungsfläche zwischen p und s). p : r = 138° 11'. HAUY. Spaltbar nach p, weniger nach s. Spec. Gew. 2,78; weicher als Flussspath. Wenig durchscheinend. Entfärbt sich vor dem Löthrohr und schmilzt an den Kanten zu blasigem Glas, farblos, oder bei mehr Eisen schwarz. Löst sich schwierig in Borax zu klarem Glas; noch schwieriger in Phosphorsalz, unter Abscheidung des Kieselskeletts, zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase. BERZELIUS. Wird durch Salzsäure unvollständig zersetzt. — Bei den grofsen Abweichungen der Analysen lässt sich keine Berechnung aufstellen, die für alle passt. Das Wasser ist vielleicht nicht wesentlich.

				SCOTT.	C. GMELIN.	FICINUS.
	At.	*Pinit.*		Penig.	Auvergne.	Neustadt.
KO	1	47,2	12,42	11,35	7,89	11,2
NaO	.	.	.	.	0,39	
CaO	.	.	.	0,75		Mn^2O^3 1,6
MgO	.	.	.	.	3,76	0,8
FeO	1	35,2	9,26	9,66	5,51	7,8
Al^2O^3	2	102,8	27,04	28,00	25,48	23,6
SiO^2	6	186	48,92	48,00	55,96	54,6
HO	1	9	2,36	3,00	1,41	1,2
	1	380,2	100,00	100,76	100,40	100,8

4. *Natrolith, Natron-Mesotyp.* — $NaO,SiO^2 + Al^2O^3, 2SiO^2 + 2Aq$ — Xsystem 2 und 2gliederig *Fig.* 71, ohne y-Fläche. u' : u = 93° 22' (91° 20', PHILLIPS); a : u = 116° 32'; a' : a = 144° 16'; t : u' = 133° 14'; spaltbar nach u HAUY. Nach G. ROSE (*Pogg.* 28, 424) ist das Xsystem 2 und 1gliederig; denn der Winkel zwischen u und dem obern a beträgt 116° 27'; der zwischen u und dem untern a 115° 24'; u' : u = 91° 35'. Spec Gew. 2,17 bis 2,25; Härte zwischen Flussspath und Feldspath Trübt sich vor dem Löthrohr und schmilzt dann ohne Aufblähen zu wasserhellem Glas. Löst sich leicht in Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte. Löst sich nach FUCHS, falls er keinen Skolezit beigemischt enthält, leicht und vollständig in Kleesäure.

	At.	*Natrolith.*		SMITHSON. Auvergne.	FUCHS. Auvergne.	Högau.	v. KOBELL. Grönland.
NaO	1	31,2	16,12	17,0	16,12	16,12	14,70
CaO	.	.	.	.	0,17	.	1,80
Fe^2O^3	.	.	.	.	.	1,35	
Al^2O^3	1	51,4	26,55	27,0	26,51	25,60	27,00
SiO^2	3	93	48,04	49,0	48,17	47,21	46,94
HO	2	18	9,29	9,5	9,13	8,88	9,60
	1	193,6	100,00	102,5	100,10	99,16	100,04

5. *Skolezit, Kalk-Mesotyp.* — $CaO,SiO^2 + Al^2O^3,2SiO^2 + 3$ Aq., oder nach KANE: $CaO,HO,SiO^2 + Al^2O^3,2SiO^2 + 2$ Aq. Denn da der Skolezit mit dem Natrolith isomorph ist, so vertritt CaO,HO im Skolezit das NaO im Natrolith — Xform die des Natroliths. Spec. Gew. 2,21. Krümmt sich vor dem Löthrohr wurmförmig und schmilzt dann leicht zu einem blasigen Glase. Verhält sich gegen Salzsäure wie Natrolith; löst sich in Kleesäure unter Abscheidung von kleesaurem Kalk.

	At	*Skolezit.*		FUCHS u. GEHLEN. Island.	Faröe.	Staffa.
NaO					0,48	0,39
CaO	1	28	14,04	10,44	13,86	14,20
Al^2O^3	1	51,4	25,78	25,99	25,88	24,82
SiO^2	3	93	46,64	48,94	46,19	46,75
HO	3	27	13,54	13,90	13,62	13,64
	1	199,4	100,00	99,27	100,03	99,80

6. *Mesolith.* — Ein Gemisch von 1 At. Natrolith und 2 At Soklezit. $1(NaO,Al^2O^3,3SiO^2,2Aq) + 2(CaO,Al^2O^3,3SiO^2,3Aq) = 1NaO,2CaO,3Al^2O^3,9SiO^2,8Aq.$

	At.	*Mesolith.*		BERZELIUS. Faröe.	FUCHS u. GEHLEN. Faröe.	Island.	Tirol.
NaO	1	31,2	5,27	5,40	5,47	4,79	5,20
CaO	2	56	9,45	9,87	9,35	10,06	9,61
Al^2O^3	3	154,2	26,03	26,50	26,13	25,66	27,00
SiO^2	9	279	47,10	46,80	47,00	46,78	46,04
HO	8	72	12,15	12,30	12,25	12,31	12,36
	1	592,4	100,00	100,87	100,20	99,60	100,21

δ. $MO,Al^2O^3,4SiO^2 = MO,SiO^2 + Al^2O^3,3SiO^2$.

1. *Leucit.* — $KO,Al^2O^3,4SiO^2 = KO,SiO^2 + Al^2O^3,3SiO^2$. — Xsystem regulär. *Fig.* 11. Spec. Gew. 2,4 bis 2,5; Härte zwischen Apatit und Feldspath; Bruch muschlig. Wasserhell. — Unschmelzbar vor dem Löthrohr; löst sich schwierig, aber reichlich in Borax, zu einem wasserhellen Glase; kaum in Phosphorsalz; gibt mit kohlensaurem Natron unter Brausen schwierig ein klares blasiges Glas. BERZELIUS. Wird als feines Pulver durch Salzsäure vollständig zersetzt, unter Abscheidung pulveriger Kieselerde.

	At.	*Leucit.*		KLAPROTH.	ARFVEDSON.	AWDEJEW.
KO	1	47,2	21,20	22	21,15	20,40
NaO	.	.	.	.	.	1,02
Fe^2O^3	.	.	.	.	0,95	
Al^2O^3	1	51,4	23,09	23	23,10	23,03
SiO^2	4	124	55,71	54	56,10	56,05
	1	222,6	100,00	99	101,30	100,50

Fügt man Kieselfeuchtigkeit zu wässrigem Alaunerde-Kali, so gesteht das Gemisch in einigen Minuten zu einer trüben Gallerte durch Abscheidung von kieselsaurem Alaunerde-Kali, welches nach Berzelius die Zusammensetzung des Leucits hat; in der Flüssigkeit bleibt das überschüssige Kali gelöst.

2. *Andesin.* — 1(KO;NaO;CaO;MgO), 1 Al^2O^3, 4 SiO^2 = (KO;NaO; CaO;MgO), SiO^2 + Al^2O^3, 3 SiO^2. — Xsystem 1 und 1gliederig. Spec. Gew. 2,733. Dem Feldspath ähnlich. Schmilzt viel leichter, als Albit, zu trübem Glas. Abich.

	At.	*Andesin.*		Abich.	Von Marmoto.
KO	1	47,2		1,00	1,08
NaO	10	312		6,58	6,53
CaO	10	280		5,91	5,77
MgO	2	40		0,84	1,08
Fe^2O^3	1	78,4		1,65	1,58
Al^2O^3	22	1130,8		23,86	24,28
SiO^2	92	2852		60,16	59,60
	1	4740,4		100,00	99,92

3. *Analcim.* — 1NaO, 1 Al^2O^3, 4 SiO^2, 2Aq = NaO, SiO^2 + Al^2O^3, 3 SiO^2 + 2Aq. — Xsystem regulär; Grundform Würfel; erscheint als Leucitoeder. *Fig.* 11, und als Würfel, oft mit den Flächen des Leucitoeders an den Ecken; unvollkommen spaltbar nach den Würfelflächen. Spec. Gew. 2,1 bis 2,2. Weicher als Feldspath. Wasserhell. — Wird vor dem Löthrohr unter Wasserverlust milchweifs, bei stärkerer Hitze wieder klar, und schmilzt dann ruhig zu klarem Glas. Leicht durch Salzsäure zersetzbar unter Abscheidung schleimiger Kieselerde; nach dem Glühen schwieriger.

	At.	*Analcim.*		H. Rose. Fassa.	Connell. Kilpatrik.	Awdejew. Brevig.
NaO	1	31,2	13,89	13,53	13,71	14,23
Al^2O^3	1	51,4	22,89	22,99	22,23	23,55
SiO^2	4	124	55,21	55,12	55,07	55,16
HO	2	18	8,01	8,27	8,22	8,26
	1	224,6	100,00	99,91	99,23	101,20

4. *Ledererit.* — 1 CaO, 1 Al^2O^3, 4 Si^2O^3, 2 Aq = CaO, SiO^2 + Al^2O^3, 3 SiO^2 + 2 Aq; doch ist $^1/_3$ des Kalks durch Natron vertreten; auch ist phosphorsaurer Kalk beigemischt, von dem unentschieden bleibt, ob er wesentlich ist, oder nicht. — Xsystem 6gliederig. *Fig.* 137 p : r = 130°. Spec. Gew. 2,169; von der Härte des Feldspaths. Wasserhell. Jackson. Wird vor dem Löthrohr undurchsichtig, und gibt dann einen weifsen Schmelz, der beim längeren Blasen mehr glasig wird; gibt mit kohlensaurem Natron unter Aufbrausen einen weifsen Schmelz. Wird durch Salzsäure völlig zersetzt. Hayes (*Sill. amer. J.* 25, 78).

	At.	*Ledererit.*		Hayes.	Vom Cap Blomidon. Ohne 3CaO,PO^5.
NaO	1	31,2	4,67	8,94	4,33
CaO	2	56	8,39	7,38	8,10
Fe^2O^3	.	.	.	0,14	0,15
Al^2O^3	3	154,2	23,10	21,48	23,60
SiO^2	12	372	55,75	49,47	54,37
HO	6	54	8,09	8,58	9,44
3 CaO,PO^5	.	.	.	7,58	
	1	667,4	100,00	98,57	100,00

5. *Caporcianit?* — $1 CaO, 1 Al^2O^3, 4 SiO^2, 3 Aq$. — Schwillt vor dem Löthrohr wenig auf, und schmilzt dann sogleich. ANDERSON (*N. Edinb. Phil. J.* **34**, 21.) [Gehört vielleicht zum Lomonit].

	At.	*Caporcianit.*		ANDERSON.
KO				1,1
NaO				0,2
CaO	1	28	12,15	11,3
MgO				0,4
Fe^2O^3				0,1
Al^2O^3	1	51,4	22,31	21,7
SiO^2	4	124	53,82	52,8
HO	3	27	11,72	13,1
	1	230,4	100,00	100,7

6. *Lomonit.* — $1 CaO, 1 Al^2O^3, 4 SiO^2, 4 Aq = CaO, SiO^2 + Al^2O^3, 3 SiO^2 + Aq$. — Xsystem nach HAUY 2 und 2gliederig; *Fig.* 65 nebst m-Fläche; u' : u = 98° 12'; i : t = 121° 29'. Nach W. PHILLIPS 2 und 1gliederig; Grundform: *Fig.* 81; i : u' oder u = 86° 15'; u' : u = 113° 30'. Spec. Gew. 2,3; weicher als Kalkspath. Wasserhell. Schwillt an der Luft langsam zu einer undurchsichtigen zerreiblichen Masse an; sogleich vor dem Löthrohr, worauf er einen weifsen Schmelz gibt, der in stärkerer Hitze durchscheinend wird. Löst sich leicht in Salzsäure unter Abscheidung von Kieselgallerte.

	At.	*Lomonit.*		DUFRENOY. Philipsburg.	CONNELL. Snizort.
CaO	1	28	11,28	11,71	10,62
Al^2O^3	1	51,4	21,47	21,12	21,14
SiO^2	4	124	51,80	51,98	52,04
HO	4	36	15,45	15,05	14,92
	1	239,4	100,00	99,86	98,72

7. *Chabasit.* — $1 (KO; NaO; CaO), 1 Al^2O^3, 4 SiO^2, 6 Aq = (KO; NaO; CaO), SiO^2 + Al^2O^3, 3 SiO^2 + 6 Aq$. — Der an Kalk reichere: *gewöhnlicher* oder *Kalk-Chabasit;* der an Natron reichere: *Gmelinit, unächter Sarkolith, Hydrolith* oder *Natron-Chabasit.* — Xsystem 3 und 3gliederig; Grundform stumpfes Rhomboeder; *Fig.* 141 u. 143 nebst σ-Fläche; $r^3 : r^5$ = 93° 48'; $r' : r^5$ = 86° 12'; unvollkommen spaltbar nach r. HAUY. Spec. Gew. 2,0 bis 2,1. Weicher als Apatit. Wasserhell. Krümmt sich vor dem Löthrohr und schmilzt zu einem blasigen, wenig durchscheinenden Schmelz. Wird als Pulver durch Salzsäure völlig zersetzt, der Kalkchabasit schwieriger, unter Abscheidung schleimiger Kieselerde, der Natronchabasit leichter, unter Bildung einer Kieselgallerte.

	At.	*Natronchabasit.*		RAMMELSBERG.	CONNELL. Glenarm.
KO				1,73	0,39
NaO	2	62,4	8,02	7,20	3,85
CaO	1	28	3,59	3,78	6,13
Fe^2O^3					0,11
Al^2O^3	3	154,2	19,80	20,63	18,05
SiO^2	12	372	47,78	46,48	48,56
HO	18	162	20,81	20,41	21,66
	1	778,6	100,00	100,23	98,75

	At.	Kalkchabasit.		Berzelius. Faröe.	Hoffmann. Aufsig.	Fassa.
KO				0,41	0,21	0,28
NaO	1	31,2	3,02	2,75	1,54	0,56
CaO	3	84	8,13	8,35	9,65	10,22
MgO				0,40		
Al^2O^3	4	205,6	19,91	20,00	19,27	19,52
SiO^2	16	496	48,03	48,00	48,18	48,63
HO	24	216	20,91	19,30	21,10	20,70
	1	1032,8	100,00	99,21	99,95	99,91

Mancher Kalkchabasit scheint statt 4 At. Kieselerde $4^1/_2$ zu enthalten, was Berzelius von beigemengtem Quarz ableitet. Ob der *Levyn*, welcher im Gegentheil weniger Kieselerde hält, zum Kalkchabasit gehört, ist noch streitig.

ε. $MnO, Al^2O^3, 6\,SiO^2 = MO, 3\,SiO^2 + Al^2O^3, 3\,SiO^2$.

1. *Feldspath, Kalifeldspath, Orthoklas.* — $KO, Al^2O^3, 6\,SiO^2 = KO, 3\,SiO^2 + Al^2O^3, 3\,SiO^2$. — Xsystem 2 und 1gliederig. *Fig.* 81, 82 und viele andere Gestalten, namentlich mit *a*- und f-Flächen; i : t = 90°; u' : u = 118° 48,6'; u : t = 120° 35,7'; *a* : *a* = 90° 6,9' (90° G. Rose). Kupffer. Leicht spaltbar nach i und t, unvollkommen nach u. Spec. Gew. 2,496 bis 2,601, um so gröfser, je mehr das Kali durch Natron und Kalk vertreten ist. Weicher als Quarz, härter als Apatit; gibt am Stahl schwache Funken. Wasserhell. Sehr schwierig zu blasigem trüben Glas schmelzbar; löst sich in Borax langsam zu einem klaren Glase; löst sich als Pulver sehr schwer und unter Abscheidung eines Kieselskelettes in Phosphorsalz zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase; gibt mit kohlensaurem Natron langsam und unter Brausen ein strengflüssiges klares blasiges Glas; färbt sich mit Kobaltlösung nur an den geschmolzenen Kanten blau. Berzelius.

Feldspath mit gleich viel weifsem Marmor im Kohlentiegel im Essenfeuer zusammengeschmolzen, liefert ein wasserhelles Glas, leicht in Säuren löslich, welches auf 64,1 Th. Kieselerde blofs 5,9 Th. Kali enthält; also haben sich $^2/_3$ des Kalis verflüchtigt. Berthier. — Der gepulverte Feldspath löst sich nur schwierig und einem geringen Theile nach in erhitzter Salzsäure. G. Rose. — Glüht man gelinde Feldspathpulver mit Kalk und lässt Wasser einwirken, oder kocht für sich geglühtes Feldspathpulver mit Kalkmilch, so tritt er an das Wasser sein Kali ab, an dessen Stelle der Kalk tritt. Fuchs, Zickl. — Feines Feldspathpulver wird bei 100° durch Wasser nicht merklich zersetzt; bei 125° im Papinschen Digestor macht er das Wasser schwach, bei 150° stark alkalisch, und noch stärker bei 220°. Wahrscheinlich löst sich hierbei: $KO, 4\,SiO^2$, und es ist derselbe Process, wie bei der langsamen Verwitterung, durch welche der Feldspath umgewandelt wird; indem nämlich der Feldspath = $KO, Al^2O^3, 6\,SiO^2$ an das Wasser $KO, 4\,SiO^2$ abgibt, so bleibt $Al^2O^3, 2\,SiO^2$, welches mit 2 Aq. Thon bildet. Forchhammer (*Pogg.* 35, 353).

	At.	Kalifeldspath.		Abich. a	b	G. Rose. c	Abich. d	e	f
KO	1	47,2	16,59	13,99	14,02	14,73	9,12	8,27	6,68
NaO	.	.	.	1,01	1,25	Spur	3,49	4,10	2,86
CaO	.	.	.	1,34	0,34	0,60	1,23	1,23	3,16
MgO	.	.	.	.	.	.	1,03	1,20	1,40
MnO	.	.	.	.	.	.	0,13		
Fe^2O^3	.	.	.	Spur	Spur		0,83	0,81	2,41
Al^2O^3	1	51,4	18,06	17,97	18,57	19,15	18,64	17,36	15,72
SiO^2	6	186	65,35	65,69	65,72	65,52	65,00	66,73	67,87
	1	284,6	100,00	100,00	100,00	100,00	99,49	99,00	100,10

a ist Adular vom St. Gotthard; — b gemeiner Feldspath von Baveno, von 2,555 spec. Gew.; — c glasiger Feldspath vom Vesuv; — d derselbe aus der Lava des Arso, von 2,6012 spec. Gew.; — e derselbe vom Epomeo, von 2,5972 spec. Gew.; — f derselbe aus dem Tuff des Pausilippo, von 2,651 spec. Gew. Hiernach ist vorzüglich in dem, in vulkanischen Gebilden vorkommenden, glasigen Feldspath ein Theil des Kalis durch Natron, Kalk und Bittererde vertreten. — BREITHAUPTS *Valencianit* und *Mikroklin* haben völlig die Zusammensetzung des Feldspaths.

Künstlicher Feldspath von der Krystallform und der Zusammensetzung des natürlichen zeigte sich an der Vorwand eines Schachtofens, in welchem Kupfererze verschmolzen werden. KERSTEN, HEINE (*Pogg.* 33, 336; 34, 531). — Schmelzt man Feldspath, oder seine Bestandtheile, so erhält man auch bei sehr langsamem Abkühlen keine Krystalle, sondern ein Glas. MITSCHERLICH.

2. *Albit, Natronfeldspath.* — 1 NaO, 1 Al^2O^3, 6 SiO^2 = NaO, 3 SiO^2 + Al^2O^3, 3 SiO^2. Ist ein Theil des Natrons durch Kali vertreten, so entspringt der *Periklin* und *Kali-Albit.* — Xsystem 1 und 1gliederig. Grundform *Fig.* 121; dazu vorzüglich Fläche z, als Abstumpfung der scharfen Seitenkanten zwischen u und v; y : u = 93° 36′; y : v = 115° 5′; u : v = 117° 55′; u : z = 119° 52′; v : z = 122° 15′; spaltbar nach y, u und v, am besten nach y. Fast bloſs in Zwillingskrystallen vorkommend. G. ROSE. Spec. Gew. des Albits 2,614, des Periklins 2,641, des Kalialbits 2,622. ABICH. Dem Feldspath sehr ähnlich. — Der Albit verhält sich vor dem Löthrohr wie Feldspath, färbt jedoch die Flamme deutlicher gelb; der Periklin schmilzt leichter. Unzersetzbar durch wässrige Säuren und Alkalien.

	At.	*Albit.*		EGGERTZ. Finbo.	STROMEYER. Chesterfield.	G. ROSE. Arendal.	THAULOW. St.Gotthard.
NaO	1	31,2	11,62	10,50	9,06	9,12	11,47
CaO	.	.	.	0,55	0,24	0,68	
Fe^2O^3	.	.	.	.	0,11	0,28	0,20
Al^2O^3	1	51,4	19,13	18,45	19,80	19,30	19,43
SiO^2	6	186	69,25	70,48	70,68	68,46	69,00
	1	268,6	100,00	99,98	99,89	97,84	100,10

Der von THAULOW analysirte Albit galt als Periklin. Der von C. GMELIN analysirte *Periklin* von ZÖBLITZ ist ungefähr: 1 KO, 6 NaO (Summa 7), 7 Al^2O^3, 42 SiO^2; und der von ABICH analysirte von der Insel Pentellaria: 2 KO, 10 NaO, 2 CaO, 1 MgO (Summa 15), 15 Al^2O^3, 90 SiO^2. — Der von ABICH analysirte *Kalialbit* aus dem Trachyt des Drachenfelses ist: 2 KO, 5 NaO, 2 CaO (Summa 9), 9 Al^2O^3, 54 SiO^2.

3. *Epistilbit.* — 1 CaO, 1 Al^2O^3, 6 SiO^2, 5 Aq = CaO, 3 SiO^2 + Al^2O^3, 3 SiO^2 + 5 Aq. — Xsystem 2 und 2gliederig. *Fig.* 64, ohne i-Fläche. u′ : u = 135° 10′; a : u = 96° 6′. Leicht spaltbar nach der scharfen Seitenkante (t-Fläche). Spec. Gew. 2, 25; Härte zwischen Feldspath und Apatit. Wasserhell. Gibt beim Erhitzen unter starkem Aufschwellen Wasser; gibt vor dem Löthrohr unter Aufschwellen einen sehr blasigen, nicht zur Kugel flieſsenden Schmelz; gibt mit Borax und mit Phosphorsalz ein klares Glas, mit letzterem neben einem Kieselskelett; gibt mit kohlensaurem Natron ein klares blasiges Glas; gibt mit Kobaltlösung einen blauen Schmelz. Löst sich in concentrirter Salzsäure unter Abscheidung der Kieselerde als körniges Pulver; nach dem Glühen völlig unlöslich. G. ROSE.

	At.		*Epistilbit.*	G. Rose.
NaO				1,78
CaO	1	28	9,02	7,56
Al^2O^3	1	51,4	16,56	17,52
SiO^2	6	186	59,92	58,59
HO	5	45	14,50	14,48
	1	310,4	100,00	99,93

4. ***Stilbit, Desmin.*** — $1\,CaO, 1\,Al^2O^3, 6\,SiO^2, 6\,Aq = CaO, 3\,SiO^2 + Al^2O^3, 3\,SiO^2 + 6\,Aq$. — Xsystem 2 u. 2gliederig (oder 2 u. 1gliederig?). Gerade rectanguläre Säule mit 4 auf die Seitenkanten gesetzten Flächen zugespitzt; also m-, t-, a- und p-Flächen. p : a = 133° 3'; a : m = 123° 53'; a : t = 118° 14; a : a = 123° 32' und 112° 14'. Sehr leicht spaltbar nach m. Spec. Gew. 2,16; von der Härte des Flussspathes. Wasserhell, auf den m-Flächen lebhaft perlglänzend. — Bläht sich vor dem Löthrohr stark auf, und schmilzt schwierig zu blasigem Glase. Wird durch concentrirte Salzsäure langsam, aber völlig zersetzt, unter Abscheidung der Kieselerde als schleimiges Pulver.

	At.		*Stilbit.*	Hisinger. Island.	Moss. Faröe.
KO					0,32
NaO					1,11
CaO	1	28	8,77	9,20	7,74
Al^2O^3	1	51,4	16,09	16,10	16,44
SiO^2	6	186	58,23	58,00	57,18
HO	6	54	16,91	16,40	17,79
	1	319,4	100,00	99,70	100,58

i. *3 At. stärkere Basis auf 4 At. Alaunerde.*

a. ***Oligoklas, Natronspodumen.*** — $3\,NaO, 4\,Al^2O^3, 16\,SiO^2 = (3\,NaO, 4\,SiO^2) + 4\,(Al^2O^3, 3\,SiO^2)$. Ein Theil des Natrons ist durch Kali, Kalk und Bittererde vertreten. — Xsystem 1 und 1gliedrig. Spec. Gew. 2,668. Dem Feldspath ähnlich. Schmilzt viel leichter, als Feldspath, zu einem wasserhellen Glase. Wird durch Säuren nicht zersetzt.

	At.		*Oligoklas.*	Berzelius. Ytterby.	Laurent. Arriége.	Hagen. Arendal.
KO	.	.	.	0,38	.	2,19
NaO	3	93,6	11,77	9,67	8,9	9,37
CaO	.	.	.	3,18	3,0	2,44
MgO	.	.	.	0,80	0,2	0,77
Al^2O^3	4	205,6	25,86	23,80	24,6	23,09
SiO^2	16	496	62,37	61,55	62,6	63,51
Fe^2O^3					0,1	
	1	795,2	100,00	99,38	99,4	101,37

Noch genauer entspricht den meisten Analysen das Verhältniss: $4\,NaO, 5\,Al^2O^3, 21\,SiO^2$; einigen, wie denen von Rosales und Bodemann, entspricht auch: $1\,NaO, 1\,Al^2O^3, 5\,SiO^2$, doch fehlt es hierfür meistens etwas an der stärkeren Basis. Am wahrscheinlichsten ist das Verhältniss: $3NaO, 4Al^2O^3, 15SiO^2$, weil dieses auch beim Spodumen vorkommt, und weil hierin genau halb so viel At. SiO^2 enthalten sind, als im Petalit. Weitere Analysen möglichst reiner Stücke werden die Frage entscheiden.

β. ***Spodumen, Triphan.*** — Entweder $3\,LiO, 4\,Al^2O^3, 15\,SiO^2 = 3(LiO, SiO^2) + 4\,(Al^2O^3, 3\,SiO^2)$; — oder $3\,LiO, 4\,Al^2O^3, 16\,SiO^2 = 3\,LiO, 4\,SiO^2 + 4\,(Al^2O^3, 3\,SiO^2)$. Ein Theil des Lithons durch Natron vertreten. —

Krystallmassen mit 2 verschieden deutlichen Blätterdurchgängen, die sich unter 105° schneiden. Spec. Gew. 3,2; härter als Feldspath. Bläht sich vor dem Löthrohr auf, färbt die Flamme schwach und vorübergehend purpurroth, und schmilzt ziemlich leicht zu einem fast wasserhellen Glase. Gibt mit Kobaltlösung blaues Glas. Färbt, als feines Pulver mit Flussspath und zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt, die Löthrohrflamme lebhafter roth. Nicht durch Säuren zersetzbar. — Der Spodumen, für sich im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, gibt ein den Säuren widerstehendes Glas; mit gleich viel kohlensaurem Kalk liefert er, ohne dass Lithon verdampft, ein wasserhelles, völlig durch Säuren zersetzbares Glas. BERTHIER.

	At.	*Spodumen.*		STROMEYER.	REGNAULT.	HAGEN.
NaO	.	.	.	.	.	2,68
LiO	3	43,2	6,05	5,63	6,76	3,84
Mn^2O^3	.	.	.	0,20		
Fe^2O^3	.	.	.	0,79	2,83	0,32
Al^2O^3	4	205,6	28,80	28,78	25,34	27,02
SiO^2	15	465	65,15	63,29	65,30	66,14
HO	.	.	.	0,77		
	1	713,8	100,00	99,46	100,23	100,00

Bei der Annahme: $3\,LiO, 4\,Al^2O^3, 16\,SiO^2$ gibt die Berechnung: 5,8 Lithon, 27,6 Alaunerde, 66,6 Kieselerde.

γ. *Petalit.* — $1\,NaO, 2\,LiO, 4\,Al^2O^3, 30\,SiO^2 = NaO, 2\,SiO^2 + 2(LiO, 2\,SiO^2) + 4(Al^2O^3, 6\,SiO^2)$. — Xsystem, wie es scheint, 1 u. 1gliedrig. Zeigt einen mehr und einen weniger vollkommenen Blätterdurchgang, sich unter 141½° schneidend. Spec. Gew. 2,4 bis 2,44; wenig härter als Feldspath. Diesem im Aeufsern ähnlich. — Schmilzt jedoch leicht und ruhig zu einem trüben, etwas blasigen Glase; färbt dabei die Löthrohrflamme roth, besonders, wenn sein Pulver mit Flussspath und zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt ist. Auch nach dem Glühen nicht durch Salz- oder Schwefel-Säure zersetzbar.

	At.	*Petalit.*		HAGEN.	C. GMELIN.	ARFVEDSON.
NaO	1	31,2	2,61	2,30	5,16 (NaO + LiO)	5,76 (NaO + LiO)
LiO	2	28,8	2,41	2,69		
CaO	.	.	.	.	0,32	
Al^2O^3	4	205,6	17,19	17,20	17,41	17,22
SiO^2	30	930	77,79	77,81	74,17	79,21
HO	.	.	.	.	2,17	
	1	1195,6	100,00	100,00	99,23	102,19

δ. *Gismondin, Zeagonit.* — $1\,KO, 2\,CaO, 4\,Al^2O^3, 11\,SiO^2, 15\,Aq = KO,SiO^2 + 2(CaO,SiO^2) + 4(Al^2O^3,2\,SiO^2) + 15\,Aq$. — Dem Harmotom in der Krystallform ähnlich. Spec. Gew. 2,18. Löst sich leicht und vollständig in Salzsäure, und gibt beim Abdampfen Kieselgallerte.

	At.	*Gismondin.*		v. KOBELL.
KO	1	47,2	6,02	6,28
CaO	2	56	7,13	7,60
Al^2O^3	4	205,6	26,20	25,77
SiO^2	11	341	43,45	42,72
HO	15	135	17,20	17,66
	1	784,8	100,00	100,03

ε. *Leonhardit.* — Xsystem 2 und 1gliedrig. *Fig.* 91; u : u' = 83° 30'; i : u = 114°; leicht spaltbar nach u, undeutlich nach i. Durch-

scheinend, weifs, perlglänzend. — Verwittert an der Luft; entwickelt beim Erhitzen viel Wasser und blättert sich auf; schmilzt unter Aufschäumen zu weifsem Schmelz; gibt mit Borax klares Glas. Löst sich leicht in Salzsäure. BLUM (*Pseudomorphosen* 104).

	At.			DELFFS.
CaO	3	84	9,40	9,25
Al^2O^3	4	205,6	23,01	22,98
SiO^2	16	496	55,51	56,13
HO	12	108	12,08	11,64
	1	893,6	100,00	100,00

$(3CaO,4SiO^2) + 4(Al^2O^3,3SiO^2) + 12Aq.$

ζ. *Harmotom, Kreuzstein.* — Xsystem 2 und 2gliedrig. Rectanguläre Säule (t- und m-Flächen) mit 4 auf die Seitenkanten gesetzten a-Flächen zugespitzt; nach t (der schmalen Seitenfläche) leichter, nach m minder vollkommen spaltbar; meistens kreuzförmig in einander gewachsen. Härter als Flussspath. — Schmilzt vor dem Löthrohr unter Wasserverlust zu klarem Glase.

1. *Kali-Harmotom, Kalk-Harmotom* oder *Philippsit.* — $1KO,2CaO,4Al^2O^3,15SiO^2,18Aq = KO,SiO^2 + 2(CaO,SiO^2) + 4(Al^2O^3,3SiO^2) + 18Aq.$ — Spec Gew. 2,16 bis 2,17. — Bläht sich vor dem Löthrohr unter Wasserverlust etwas auf und schmilzt zu einem durchscheinenden Glase. Durch Salzsäure leicht und völlig zersetzbar unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde.

				WERNEKINK.	L.GMELIN.	KÖHLER.	
	At.	*Kaliharmotom.*		Annerode.	Marburg.	Marburg.	Cassel.
KO	1	47,2	5,04	6,41	6,33	3,95	3,89
BaO	.	.	.	0,46			
CaO	2	56	5,99	5,91	6,26	6,50	7,22
Fe^2O^3	.	.	.	0,41	0,99		
Al^2O^3	4	205,6	21,97	20,00	21,76	21,78	23,33
SiO^2	15	465	49,69	48,36	48,51	50,44	48,22
HO	18	162	17,31	17,09	17,23	16,81	17,56
	1	935,8	100,00	98,64	100,33	99,48	100,22

2. *Baryt-Harmotom.* — $3BaO,4Al^2O^3,18SiO^2,18Aq = 3(BaO,2SiO^2) + 4(Al^2O^3,3SiO^2) + 18Aq.$ — Spec. Gew. 2,40 bis 2,43. — Wird als feines Pulver durch Salzsäure schwierig, aber völlig zersetzt, unter Abscheidung pulveriger Kieselerde.

				RAMMELSBERG.	CONNELL.	KÖHLER.
	At.	*Barytharmotom.*		Andreasberg.	Strontian.	Oberstein.
KO u. NaO	.	.	.	.	1,72	1,10
BaO	3	229,8	19,89	19,22	20,85	19,12
CaO	.	.	.	.	0,10	
Fe^2O^3	.	.	.	.	0,24	1,10
Al^2O^3	4	205,6	17,79	17,65	15,24	16,54
SiO^2	18	558	48,29	48,74	47,04	46,65
HO	18	162	14,03	14,66	14,92	15,25
	1	1155,4	100,00	100,27	100,11	99,76

η. *Brewsterit.* — $3(BaO;SrO;CaO),4Al^2O^3,18SiO^2,15Aq = 3([BaO;SrO;CaO],2SiO^2) + 4(Al^2O^3,3SiO^2) + 15Aq.$ — Xsystem 2 u. 1gliedrig. Grundform *Fig.* 81. Mit den Flächen *a*, u, u', t und andern Seitenflächen; Kante zwischen *a* und *a*: Kante zwischen u' und u = 93° 40'; *a* : t = 93° 30'; u' : u = 131°, u : t = 114° 30'; spaltbar nach t. BROOKE. Spec. Gew. 2,12 bis 2,2. BREWSTER. Wasserhell. — Wird nach CONNELL durch Salzsäure nur unvollständig zersetzt.

	At.	*Brewsterit.*		Connell. Strontian.
NaO	.	.	.	Spur
BaO	2	153,2	7,18	6,75
SrO	3	156	7,31	8,32
CaO	1	28	1,31	1,35
Fe^2O^3	.	.	.	0,29
Al^2O^3	8	411,2	19,26	17,49
SiO^2	36	1116	52,29	53,67
HO	30	270	12,65	12,58
	1	2134,4	100,00	100,45

9. *Heulandit, Blätterzeolith.* — $3\,CaO, 4\,Al^2O^3, 21\,SiO^2, 20\,Aq = 3\,(CaO, 3\,SiO^2) + 4\,(Al^2O^3, 3\,SiO^2) + 20\,Aq$. — Grundform: gerade rhomboidische Säule; u' : u = 129° 50'. Dem Stilbit ähnlich. Wird leicht durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung der Kieselerde als schleimiges Pulver.

	At.	*Heulandit.*		Rammelsberg.	Walmstedt.	Thomson.
CaO	3	84	7,49	7,2	7,13	7,65
Fe^2O^3					0,20	
Al^2O^3	4	205,6	18,35	17,6	17,08	17,92
SiO^2	21	651	58,09	58,2	60,07	59,14
HO	20	180	16,07	16,0	15,10	15,40
	1	1120,6	100,00	99,0	99,58	100,11

k. *1 At. stärkere Basis auf 2 bis 2½ At. Alaunerde.*

Hierher scheinen zu gehören der *Poonalith, Rosellan, Polyargit, Gigantolith, Rosit, Onkosin* und *Pyrophyllit*.

l. *1 At. stärkere Basis auf 3 At. Alaunerde.*

Zweiaxiger oder *Kali-Glimmer.* — Xsystem 2 und 1gliedrig; schief rhombische und 6seitige kurze Säulen; u' : u = 119 bis 120°; sehr leicht nach i in dünne, elastische Blättchen spaltbar. Spec. Gew. 2,8 bis 3,0; Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Durchsichtig, im polarisirten Lichte 2axig; farblos oder hellgefärbt; metallisch perlglänzend. — Wird, wenn er reicher an Fluor ist, durch Glühen matt; entwickelt wenig Wasser und meistens auch Flusssäure; schmilzt sehr verschieden leicht zu einem trüben Glase oder weifsen Schmelz. Berzelius. Weder durch Salz- noch durch Schwefel-Säure zersetzbar.

Die Formel scheint im Allgemeinen zu sein: $KO, 3\,Al^2O^3, 6\,SiO^2 = (KO, 3\,SiO^2) + 3\,(Al^2O^3, SiO^2)$. Doch ist ein Theil des Kalis durch Kalk, Manganoxydul und Eisenoxydul, und ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd vertreten. Auch hält der Glimmer kleine veränderliche Mengen von Fluormetall und Wasser, von welchen unausgemacht bleibt, ob sie wesentlich zur Mischung gehören oder zufällige Beimengungen sind. Zur Begründung der Formel folgen hier die Berechnungen einiger Analysen.

				H. Rose.					H. Rose.	Svanb.
	At.	*Zweiax. Glimmer.*		Utön.	Kimito.	At.			Broddbo.	
KO	5	236	10,09	9,60	9,22	3	141,6	8,90	8,39	8,31
FeO	1	35,2	1,50	*0,90		1	35,2	2,21	*1,40	*1,67
Fe^2O^3	1	78,4	3,35	3,20	4,54	2	156,8	9,85	8,65	5,37
Al^2O^3	17	873,8	37,36	37,20	36,80	10	514	32,29	31,60	32,35
SiO^2	36	1116	47,70	47,50	46,36	24	744	46,75	46,10	47,97
F—O	.	.	.	0,56	0,77	.	.	.	1,12	0,42
HO	.	.	.	2,63	1,84	.	.	.	1,00	3,32
	1	2339,4	100,00	101,59	99,53	1	1591,6	100,00	98,26	99,41

				H. Rose.							Schaffhäutl.
	At.			Fahlun.	Ochotzk.		At.				Fuchsit.
KO	2	94,4	8,02	8,22	8,35	KO	20	944	10,02		10,75
FeO	1	35,2	2,99	*2,11	*2,58	NaO	1	31,2	0,33		0,37
Fe^2O^3	1	78,4	6,66	6,04	4,47	MgO	3	60	0,64		0,71
Al^2O^3	8	411,2	34,93	34,52	33,80	Cr^2O^3	5	401	4,25		3,95
SiO^2	18	558	47,40	46,22	47,19	Fe^2O^3	3	235,2	2,49		1,80
F—O	.	.	.	1,09	0,29	Al^2O^3	64	3289,6	34,90		34,45
HO	.	.	.	0,98	4,07	SiO^2	144	4464	47,37		47,95
TiO^2	.	.	.	Spur	CuO 0,13	CaF					0,78
	1	1177,2	100,00	99,18	100,88		1	9425,0	100,00		100,76

Die mit einem Stern bezeichneten Zahlen bedeuten bei Roses Analysen Mn^2O^3, bei Svanbergs MnO. — Im *Fuchsit* oder *Chromglimmer* ist ein Theil der Alaunerde durch Chromoxyd vertreten.

m. *1 At. stärkere Basis auf 4 At. Alaunerde.*

Mancher *Agalmatolith* scheint zu sein: $KO, 3SiO^2 + 4(Al^2O^3, 2SiO^2) + 3Aq$; das Kali zum Theil durch Kalk vertreten.

				Vauquelin.	Klaproth.	John.
	At.	*Agalmatolith.*		gelber.	grünweifser.	rother.
KO	1	47,2	7,60	7	6,25	5,25
CaO	.	.	.	2	.	2,00
Fe^2O^3	.	.	.	1	0,75	1,25
Al^2O^3	4	205,6	33,12	29	34,00	31,00
SiO^2	11	341	54,93	56	54,50	55,50
HO	3	27	4,35	5	4,00	5,00
	1	620,8	100,00	100	99,50	100,00

D. *Verbindungen kieselsaurer Alaunerde-Doppelsalze mit kohlen-, borax- oder schwefelsauren Salzen, oder mit Schwefel-, Chlor- oder Fluor-Metallen.*

a. *Verbindungen mit kohlensauren Salzen.*

Cancrinit. — Mit diesem ist nach Breithaupt der *Davyn* identisch. — $5NaO, 5Al^2O^3, 11SiO^2, 2(CaO, CO^2) = 1$ At. Elaeolith + 2 At. kohlensaurem Kalk. — Derb; nach den Flächen der regelmäfsigen 6seitigen Säule spaltbar. Spec. Gew. 2,453. — Gibt vor dem Löthrohr ein weisses blasiges Glas. Löst sich in Salzsäure unter starkem Aufschäumen und Gallertbildung. G. Rose.

	At.	*Cancrinit.*		G. Rose.
KO				0,82
NaO	5	156	18,27	17,66
Al^2O^3	5	257	30,09	28,24
SiO^2	11	341	39,93	40,26
CaO	2	56	6,56	6,34
CO^2	2	44	5,15	6,38
	1	854	100,00	99,70

b. *Verbindungen mit boraxsauren Salzen.*

α. Axinit. — $6(CaO; MgO; MnO; FeO), 2(Fe^2O^3; Al^2O^3), 8SiO^2, 1BO^3 = 4[(CaO \text{ etc.}), SiO^2] + 2[(Fe^2O^3; Al^2O^3), 2SiO^2] + (2CaO, BO^3)$. — Xsystem 1 und 1gliedrig. *Fig.* 124, 125 u. a. Gestalten; y : v = 135°; y : u = 136° 14′; v : u = 116° 54′. Haüy. Spec. Gew. 3,294; härter als

Feldspath. — Verliert, im Tiegel geschmolzen, nichts an Gewicht, aber sein spec. Gew nimmt von 3,294 auf 2,815 ab. Rammelsberg. — Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und unter Aufblähen zu einem dunkelgrünen Glase, welches sich in der äufseren Flamme durch höhere Oxydation des Mangans schwarz färbt; löst sich leicht in Borax zu durch Eisen gefärbtem Glas, welches in der äufsern Flamme amethystroth wird; eben so in Phosphorsalz, neben Kieselskelett; wird mit kohlensaurem Natron erst grün, und schmilzt dann zu schwarzem, fast metallglänzenden Glas. Berzelius. Sein Gemenge mit Flussspath und zweifach schwefelsaurem Kali färbt die Löthrohrflamme grün. Turner. Wird im rohen Zustande durch Säuren fast gar nicht zersetzt, aber im geschmolzenen, gepulverten vollständig, unter Gallertebildung. Rammelsberg.

	At.	*Axinit.*		Rammelsberg. Dauphiné.	Harz.	Ural.
KO				0,64		
CaO	16	448	19,72	20,67	18,90	19,97
MgO	2	40	1,76	1,70	1,77	2,21
MnO	2	73,2	3,22	Mn^2O^3 3,05	1,37	1,16
FeO	4	140,8	6,19			
Fe^2O^3	1	78,4	3,47	9,45	11,94	10,21
Al^2O^3	7	359,8	15,84	15,63	15,66	16,92
SiO^2	32	992	43,67	43,68	43,74	43,72
BO^3	4	139,2	6,13	5,61	6,62	5,81
	1	2271,4	100,00	100,43	100,00	100,00

Rammelsberg nimmt alles Mangan und Eisen im Axinit als Oxyd an; hiergegen spricht jedoch das Verhalten vor dem Löthrohr.

β. Turmalin, Schörl. — Grundform: stumpfes Rhomboeder, *Fig.* 141. $r^3 : r^5 = 133° 28'$; 3-, 6- und 9-seitige Säulen, mit den Flächen verschiedener Rhomboeder, der P-Fläche und andern Flächen unsymmetrisch beendigt; spaltbar nach r. Spec. Gew. 3,0 bis 3,3; weicher als Quarz. Durchsichtig bis undurchsichtig, verschieden gefärbt. — Bläht sich vor dem Löthrohr auf, und schmilzt (mit Ausnahme des Apyrits) bei stärkerem Blasen zu einer Schlacke. Kocht man das feine Turmalinpulver mit Vitriolöl ein, und digerirt den Rückstand mit Weingeist, so nimmt dieser Boraxsäure auf, und verbrennt mit grüner Flamme; Salzsäure bewirkt keine vollständige Zersetzung.

a. *Natronturmalin, gemeiner Schörl.* Grün und schwarz. — Die 3 von C. Gmelin angestellten Analysen lassen sich nicht unter eine gemeinschaftliche Formel bringen. Die einfachsten, welche sich berechnen lassen, sind:

	NaO	Al^2O^3	SiO^2	BO^3
Grüner von Chesterfield	3	8	12	1
Schwarzer von Bovey	6	8	12	1
Schwarzer von Eibenstock	8	8	12	1

NaO ist zum Theil durch KO, CaO, MgO, MnO und FeO vertreten; und Al^2O^3 durch Fe^2O^3. Als Beispiel folgt die Berechnung über den Turmalin von Chesterfield:

	At.	*Natron-Turmalin.*		C. Gmelin. Chesterfield.	Bovey.	Eibenstock.
NaO	6	187,2	4,99	4,95	2,09	3,17
CaO	.	.	.	.	0,55	0,86
MnO	3	106,8	2,85	2,88 u. MgO	1,13	
FeO	3	105,6	2,81	} 7,43	17,86	} 23,86
Fe^2O^3	3	235,2	6,27			
Al^2O^3	29	1490,6	39,72	39,61	35,50	38,23
SiO^2	48	1488	39,65	38,80	35,20	33,05
BO^3	4	139,2	3,71	3,88	4,11	1,89
Glühverlust	.	.	.	0,78	.	0,45
	1	3752,6	100,00	98,33	96,44	101,51

Der Turmalin von Bovey ist: 2NaO,1CaO,1MgO,14FeO (Summa 18), — $2 Fe^2O^3$,$22 Al^2O^3$ (Summa 24), — $36 SiO^2$, — $4 BO^3$. — Der von Eibenstock ist: 3NaO, 21FeO (Summa 24), — $24 Al^2O^3$, — $36 SiO^2$, — $3 BO^3$.

b. *Bittererdereicher Turmalin.* Zeigt theils dieselben, theils ähnliche Formeln:

	MgO	Al^2O^3	SiO^2	BO^3
Brauner vom Gotthard und schwarzer aus Grönland:	4	8	12	1
Schwarzer von Käringbricka und Rabenstein:	6	8	12	1

MgO ist zum Theil durch KO, NaO, CaO, MnO und FeO vertreten, und Al^2O^3 durch Fe^2O^3.

Es folgen zum Beleg der Formeln einige Berechnungen.

	At.	*Magnesia-Turmalin.*		C. Gmelin. Grönland.	C. Gmelin. Gotthard.
KO				0,22	1,20
NaO	4	124,8	3,45	3,13	CaO 0,98
MgO	12	240	6,63	5,86	5,99
Mn^2O^3				Spur	1,11
FeO				} 5,81	7,77
Fe^2O^3	3	235,2	6,50	}	
Al^2O^3	29	1390,6	38,44	37,19	31,61
SiO^2	48	1488	41,13	38,79	37,81
BO^3	4	139,2	3,85	3,63	4,18
Glühverlust				1,86	0,24
	1	3617,8	100,00	96,49	90,89

	At.			C. Gmelin. Rabenstein.	C. Gmelin. Käringbricka.
KO				0,48	} 2,53
NaO	8	93,6	2,30	1,75	}
MgO	9	180	4,42	4,68	10,98
MnO	2	71,2	1,75	1,89	CaO 0,25
FeO	10	352	8,63	} 17,44	9,38
Fe^2O^3	4	313,6	7,69	}	
Al^2O^3	28	1439,2	35,30	34,75	33,46
SiO^2	48	1488	36,50	35,48	37,65
BO^3	4	139,2	3,41	4,02	3,83
Glühverlust					0,03
	1	4076,8	100,00	100,49	98,11

Der Turmalin von Käringbricka ist ungefähr: 2 NaO, 16 MgO (Summa 18), — $4 Fe^2O^3$, $20 Al^2O^3$ (Summa 24), — $36 SiO^2$, — $3 BO^3$.

c. *Lithon-haltender Turmalin, Apyrit, Rubellit, Siberit.* — Auch hier geben die Analysen abweichende Formeln:

	C. Gmelin. Perm.	C. Gmelin. Brasilien.	C. Gmelin. Rozna.
KO	1,29	} 3,59	2,41
LiO	2,52	}	2,04
CaO			1,20
Mn^2O^3	5,02	2,14	6,32
Fe^3O^4		5,96	
Al^2O^3	44,00	40,00	36,43
SiO^2	39,37	39,16	42,13
BO^3	4,18	4,59	5,74
Glühverlust	1,58	1,58	1,31
	97,96	97,02	97,58

Der Turmalin von Perm ist ungefähr: 1KO, 6LiO, 5MnO (Summa 12), — $32 Al^2O^3$, — $48 SiO^2$, — $4 BO^3$ = 8 : 8 : 12 : 1.

Der aus Brasilien. 1KO, 1LiO, 1MnO, 1FeO (Summa 4), — $1Fe^2O^3$, $15Al^2O^3$ (Summa 16), — $24SiO^2$, — $2BO^3$ = 2 : 8 : 12 : 1.

Der von Rozna: 1KO, 3LiO, 1CaO, 3MnO (Summa 8), — $12Al^2O^3$, — $24SiO^3$, — $2BO^3$ = 4 : 6 : 12 : 1. Diese Formel unterscheidet sich von allen übrigen dadurch, dass auf 12 At. SiO^2 nicht 8, sondern nur 6 At. Al^2O^3 kommen. Ueberhaupt sind alle über den Turmalin gegebene Formeln nur als annähernde zu betrachten.

c. *Verbindungen mit schwefelsauren Salzen.*

Das in ihnen enthaltene schwefelsaure Salz ist wahrscheinlich schwefelsaurer Kalk, oder vielleicht auch eine Alaunart. Aufserdem halten sie eine kleine Menge eines Schwefelmetalls, welches ihnen meistens eine blaue Farbe ertheilt. Ob dieses Schwefeleisen ist, oder Schwefelaluminium oder Schwefeleisenalumium, oder Schwefeleisennatrium u. s. w. ist nicht ausgemacht; man weifs nur, dass sie durch Säuren unter Hydrothionentwicklung entfärbt werden. Vielleicht gehören alle hier aufzuzählende Fossilien Einer Mineralgattung an, deren Grundform ein Rhombendodekaeder ist.

α. Ittnerit. — Undeutlich nach den Flächen des Rhombendodekaeders spaltbar. Spec. Gew. 2,3; härter als Apatit. Grau. Breithaupt. — Färbt sich bei gelindem Glühen stellenweise blau. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter starkem Aufblähen und Entwicklung schwefliger Säure zu einem blasigen Schmelz; gibt mit Borax und mit Phosphorsalz (hier neben einem Kieselskelett) ein klares Glas. Tritt an kochendes Wasser schwefelsauren Kalk ab. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung einer Kieselgallerte. C. Gmelin.

	At.	*Ittnerit.*		C. Gmelin.
KO	1	47,2	1,70	1,57
NaO	10	312	11,28	11,29
CaO	5	140	5,06	5,26
Fe^2O^3				0,62
Al^2O^3	16	822,4	29,72	28,40
SiO^2	32	992	35,85	34,02
CaO,SO^3	2	136	4,92	4,89
NaCl	½	29,3	1,06	1,62
HO	32	288	10,41	} 10,76
S				
	1	2766,9	100,00	98,43

Mit Weglassung des Chlornatriums: 8(KO;NaO;CaO), $8Al^2O^3$, $16SiO^2$ + 16 Aq + CaO,SO^3 = 8 [(KO;NaO;CaO),SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2] + 16 Aq + CaO,SO^3 + xFeS(?).

β. Nosean, Nosin, Spinellan. — Rhombendodekaeder; undeutlich spaltbar nach dessen Flächen. Spec. Gew. 2,28; härter als Apatit. Grau und braun. — Entfärbt sich beim Erhitzen und schmilzt zu blasigem Glas. Durch Salzsäure zersetzbar unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung von Kieselgallerte.

	At.	*Nosean.*		Varrentrapp.	Bergemann.	
NaO	2	62,4	18,95	17,84	16,56	12,24
CaO				1,12	1,14	8,14
MnO					1,00	0,50
FeO				0,05	1,50	1,15
Al^2O^3	2	102,8	31,23	32,57	29,25	27,50
SiO^2	4	124	37,67	35,99	38,50	37,00
SO^3	1	40	12,15	9,17	8,16	11,56
HO				1,85		
S					2,82	1,41
Cl				0,65		
	1	329,2	100,00	99,24	98,93	99,50

1 (NaO; CaO), 2 Al^2O^3, 4 SiO^2, 1 (NaO; CaO), SO^3 (?). Die gegebenen Analysen lassen keine genaue Berechnung zu.

3. *Natron-Hauyn.* — Dieselbe Krystallform. Spec. Gew. 2,47. Hellblau. Dasselbe Verhalten vor dem Löthrohr und gegen Salzsäure, wie bei Noseon.

Kali-Hauyn. — Von ähnlichem Verhalten.

Die bisherigen Analysen des Hauyns lassen blofs eine ungefähre Berechnung zu.

	At.	*Natronhauyn.*		VARRENTRAPP. Niedermennig.
NaO	2	62,4	9,18	9,12
CaO	3	84	12,35	12,55
Al^2O^3	4	205,6	30,23	27,42
SiO^2	8	248	36,47	35,01
SO^3	2	80	11,77	12,60
S				0,24
Cl				0,58
Fe				1,72
HO				0,62
	1	680	100,00	99,86

Der *Lasurstein* hält dieselben Bestandtheile, wie der Natron-Hauyn, jedoch nach andern Verhältnissen.

Aus dem Lasurstein bereitet man das *natürliche Ultramarin*, indem man ihn schwach glüht, in Wasser löscht, fein pulvert, das Pulver mit einer schmelzenden Harzmasse, *Pastello* (aus Leinöl, Wachs und Harz bestehend), mengt, und in kaltem Wasser durchknetet. In diesem setzt sich zuerst lebhafter blaues, dann blasseres Ultramarin nieder. Der Schwefelkies und andere Unreinigkeiten des Lasursteins werden vom Harz zurückgehalten. Die übrigens sehr dauerhafte Farbe wird durch Säuren unter Hydrothionentwicklung zerstört. Beim Kochen mit Barytwasser bleibt das Ultramarin unverändert. Wasserstoffgas, über glühendes Ultramarin geleitet, färbt es durch Bildung von Schwefelleber hellroth, unter Entwicklung von Hydrothion und Wasser.

Künstliches Ultramarin. — 1. Man sättigt Natronlauge mit gefällter Kieselerde. Man fällt, durch Umkrystallisiren vom meisten Eisen befreiten Alaun durch kohlens. Natron, wäscht das Hydrat, trocknet es nur so weit, dass es noch 90 Proc. Wasser hält, fügt es zu dem kieselsauren Natron in dem Verhältniss, dass auf 31 Th. trockne Kieselerde 26 Th. trockne Alaunerde kommen (auch bei 14 bis 33 Th. Alaunerde auf 31 Kieselerde erhält man noch ein schönes Blau), und dampft das Gemenge unter Umrühren zur trocknen Masse ein, welche man fein pulvert, und mit etwas Schwefelblumen mengt. Dieses ist das Gemenge a. Andererseits mengt man gleich viel trocknes kohlensaures Natron und Schwefelblumen; dieses gibt Gemenge b. Man mengt hierauf 1 Th. Gemenge a und 1 Th. Gemenge b innig zusammen, stampft das erhaltene Pulver fest in einen irdenen Tiegel, der ganz damit gefüllt wird; bedeckt ihn mit einem gut schliefsenden Deckel, erhitzt ihn möglichst schnell, durch Umgebung mit glühenden Kohlen, bis zum starken Rothglühen, und erhält ihn so 2 Stunden lang. (Bei zu langsamem Erhitzen bildet sich keine Schwefelleber und die Masse erscheint, weil der meiste Schwefel verdampft ist, weifs; doch kann dieselbe bei nochmaligem Glühen mit kohlensaurem Natron und Schwefel noch gutes Ultramarin liefern. Nach richtigem Glühen erscheint die Masse grüngelb. Sie muss jetzt bei schwachem Luftzutritt sehr gelinde geglüht werden, z. B. in bedeckten porosen Tiegeln, in die man mit der Stricknadel Löcher gemacht hat. Hierauf wird die blaue Masse gepulvert, mit Wasser ausgekocht und gewaschen. C. GMELIN (*Schw.* 54, 360).

2. Man mengt gleiche Theile gefällte Kieselerde, kohlensaures Natron und Schwefel (alle im trocknen Zustande gedacht) mit so viel Natronlauge, als zur Lösung der Kieselerde nöthig ist, stampft das Gemenge in den Tiegel, den man rasch zum Glühen erhitzt, und 1 Stunde lang in heftigem Glühen erhält. Die erhaltene blaugraue Masse wird beim nachherigen Rösten schön blau. — Porcellanthon von St. Yrieux, statt der Alaunerde, liefert nach Weise 2 eine minder schöne Farbe, wegen Eisengehaltes, Pfeifenthon eine noch minder schöne, wegen noch gröfsern Eisengehaltes. C. Gmelin.

3. Man erhitzt ein Gemenge von 2 Th. Porcellanthon, 3 Schwefel und 3 trocknem kohlensauren Natron in einer lutirten Retorte von Steingut allmälig bis zum Aufhören der Dämpfe, zerschlägt die Retorte nach dem Erkalten, wäscht die grüne schwammige Masse mit Wasser aus, und erhitzt das zurückbleibende blaue Pulver nochmals bis zum Glühen, um den rückständigen Schwefel auszutreiben. Robiquet (*Ann. Pharm.* 10, 91).

4. Man schmelzt 1075 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron in seinem Krystallwasser, rührt darunter zuerst 5 Th. rothes Schwefelarsen, hierauf aus Alaun durch kohlensaures Natron gefälltes, nur 1mal gewaschenes, noch feuchtes Alaunerdehydrat, welches 7 Th. trockne Alaunerde hält, und endlich ein Gemenge von 100 Th. gesiebtem Thon und 221 Th. Schwefelblumen. Man bringt die innig gemengte, dann zur Trockne abgedampfte Masse in einen bedeckten Tiegel, erhitzt anfangs gelinde, bis zum Verjagen des noch vorhandenen Wassers, hierauf bis zum Rothglühen. Die Masse muss zusammenbacken, ohne zu schmelzen. (War die Masse nicht gut gemengt, so zeigt sie weifse Stellen, hat man sie bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigt sie braune). — Man röstet sie nach dem Erkalten, um den meisten Schwefel zu entfernen, zerreibt sie, wäscht sie auf dem Filter einmal mit kaltem Wasser, und röstet das blaugrüne Pulver in bedeckten Schalen bei einer höchstens bis zum dunkeln Glühen steigenden Hitze, unter bisweiligem Umrühren, 1 bis 2 Stunden. Tiremon (*Compt. rend.* 14, 761; auch *J. pr. Chem.* 26, 314).

Eine sehr kleine Menge von Eisen, wie sie schon in den Ingredienzien enthalten zu sein pflegt, ist zur Hervorbringung der blauen Farbe wesentlich, aber ein Ueberschuss ist nachtheilig. Elsner (*J. pr. Chem.* 24, 384) 1 Th. eisenfreier Thon gibt, mit 1 Th. Schwefel und 2 Th. trocknem kohlensauren Natron geglüht, eine gelbliche Masse; ist jedoch dem Gemenge eine Spur Eisenvitriol beigefügt worden, so erhält man eine, je nach dem Grad der Glühhitze, schwarze, grüne oder blaue Masse. Kressler (*J. pr. Chem.* 26, 106). — Mit Kali, statt Natron lässt sich keine blaue Farbe erhalten. C. Gmelin.

Das künstliche Ultramarin hat einen Stich ins Grüne und Graue, während das natürliche einen Stich ins Rothe zeigt. Es hält schwache Glühhitze aus. Bei starkem anhaltenden Glühen wird es schmutzigblau, und zuletzt weifs. Auch durch Glühen in Wasserstoffgas wird es entfärbt. Elsner. Mit Salzsäure entfärbt es sich unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung von Kieselgallerte. Die gewaschene Kieselerde hält nach Elsner und Rammelsberg Schwefel beigemengt, was anzudeuten scheint, dass im Ultramarin ein Mehrfach-Schwefelnatrium (nebst Schwefeleisen) enthalten ist.

Grünes Ultramarin scheint künstliches Ultramarin zu sein, das nicht geröstet wurde. Bis zum Glühen erhitzt, wird es gelb, dann beim Erkalten grünblau. Elsner.

	Natürliches Ultramarin.	*Künstliches Ultramarin,* von Nürnberg. blaues.	grünes.
	C. Gmelin.	Elsner.	
NaO	12,06	23,0	25,5
CaO	1,55		
Al^2O^3	22,00	29,5	30,0
SiO^3	47,31	40,0	39,9
SO^3	4,68	3,4	0,4
S	0,19	a 0,5	3,6
		b 3,5	1,0
FeO		1,0	0,9
Harz u. s. w.	12,21		
	100,00	100,9	101,3

S, a in Elsners Analysen ist Schwefel, der sich beim Auflösen in Salzsäure als Hydrothion entwickelte; S, b ist Schwefel, der bei der Kieselerde blieb. S, a beträgt am meisten bei dem grünen (ungerösteten) Ultramarin; der Uebergang des grünen Ultramarins in das blaue scheint also darauf zu beruhen, dass dem Einfach-Schwefelnatrium oder Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft Eisen oder Natrium entzogen, und dadurch Mehrfach-Schwefelmetall erzeugt wird. Da der Schwefel mehr beträgt, als das Eisen braucht, so muss neben dem Schwefeleisen auch Schwefelnatrium vorhanden sein. Elsner.

d. *Verbindungen mit Chlormetallen.*

1. *Sodalith.* — $3(NaO, SiO^2 + Al^2O^3, SiO^2) + NaCl$. Grundform: Rhombendodekaeder; Blätterdurchgang nach dessen Flächen. Spec. Gew. 2,29 bis 2,49; Härte des Feldspaths Durchsichtig, weifs, grau, blau u. s. w. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und theils ruhig, theils unter Aufblähen zu blasigem Glase. Gibt leicht mit Salzsäure Kieselgallerte.

	At.	*Sodalith.*		Ekeberg. Grönland.	Arfvedson. Vesuv.	Hoffmann. Ilmengebirge.
NaO	4	124,8	25,35	25,00	26,23	24,47
CaO						0,32
Fe^2O^3				0,15		
Al^2O^3	3	154,2	31,32	32,00	35,50	32,04
SiO^2	6	186	37,77	36,00	33,75	38,40
Cl—O	1	27,4	5,56	6,75	5,30	5,48
	1	492,4	100,00	99,90	100,78	100,71

2. *Porcellanspath.* — $4(CaO, SiO^2 + Al^2O^3, 2SiO^2) + NaCl$. — Rhombische Säule; u' : u ungefähr = 92°; spaltbar nach m und t. Spec. Gew. 2,6. Weicher als Feldspath Durchsichtig, farblos. — Schmilzt ziemlich leicht, unter Aufwallen, zu farblosem, blasigen Glase. Wird von starken Säuren zersetzt, aber ohne Gallertbildung. Fuchs.

	At.	*Porcellanspath.*		Fuchs.
CaO	4	112	14,97	15,25
Al^2O^3	4	205,6	27,48	27,50
SiO^2	12	372	49,72	49,42
NaCl	1	58,6	7,83	7,83
	1	748,2	100,00	100,00

e. *Verbindungen mit Fluormetallen.*

Lithonglimmer, Lepidolith. — 6seitige Tafeln mit 2 Winkeln von ungefähr 122° und 4 von 119°. Leicht zu feinen elastischen Blättchen

von metallischem Perlglanz spaltbar; von 2,8 bis 3,0 spec. Gew.; weicher als Kalkspath. Durchsichtig, oder durchscheinend; im polarisirten Lichte 2axig. — Gibt beim Erhitzen Wasser und Flusssäure; schmilzt sehr leicht unter Aufwallen zu einem wasserhellen, oder bei gröfserm Eisengehalt braunen oder schwarzen Glase; färbt die Löthrohrflamme roth, besonders bei Zusatz von zweifach-schwefelsaurem Kali. Löst sich leicht und reichlich in Borax zu einem wasserhellen Glase; löst sich in Phosphorsalz unter Rücklassung eines Kieselskeletts zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase; schmilzt mit kohlensaurem Natron leicht zu einem klaren, etwas blasigen Glase. Wird durch Säuren unvollkommen zersetzt, nach dem Glühen vollständig, ohne Bildung von Kieselgallerte. — Der Lithonglimmer hält: 1 KO, 2 LiO, 3 Al^2O^3, 9 SiO^2, 3 F — O. Hieraus lässt sich die Formel bilden: 2 (LiO, SiO^2) + 3 (Al^2O^3, 2 SiO^2) + (KF, SiF^2). Eisen- und Mangan-Oxyd vertreten zum Theil die Alaunerde.

	At.	*Lithonglimmer.*		TURNER. a	b	C.GMELIN. c	ROSALES. d	REGNAULT. e
KO	1	47,2	8,72	9,04	9,50	4,90	10,96	8,79
NaO							2,23	
LiO	2	28,8	5,32	5,49	5,67	4,21	2,77	4,15
CaO							0,11	
Mn^2O^3				1,23	1,08	4,57	4,30	
Fe^2O^3						17,97		13,23
Al^2O^3	3	154,2	28,48	28,30	28,17	14,14	20,80	19,88
SiO^2	9	279	51,55	50,35	50,91	46,23	48,92	49,78
F — O	3	32,1	5,93	5,20	4,11	8,53	5,97	4,24
Cl — O							1,02	
HO						0,83		
	1	541,3	100,00	99,61	99,44	101,38	97,08	100,06

a ist Lithonglimmer vom Ural; — b Lepidolith von Utön; — c Lithonglimmer von Zinnwalde; — d von Mursinsk am Ural; — e braungelber von unbekannter Herkunft.

Verbindung eines kieselsauren Salzes mit Alaunerde-Bittererde. — *Xanthophyllit*, womit der *Seybertit, Holmesit* oder *Chrysophan* überein zu kommen scheint. — 1 CaO, 2 MgO, 2 Al^2O^3, 1 SiO^2, 1 Aq = 2 (MgO, Al^2O^3) + CaO, SiO^2 + Aq. — Tafeln, nach der Hauptfläche spaltbar. Spec. Gew. 3,0 bis 3,1. Von der Härte des Apatits.

	At	*Xanthophyllit.*		MEITZENDORF. a	PLATNER. b	CLEMSON. c
NaO				0,61	Spur	
CaO	12	336	13,14	13,26	12,5	10,7
MgO	24	480	18,78	19,31	9,8	24,3
FeO				2,53		5,0
Fe^2O^3	1	78,4	3,07		4,3	
Al^2O^3	23	1182,2	46,24	43,95	46,7	37,6
SiO^2	12	372	14,55	16,30	16,4	17,0
HO	12	108	4,22	4,33	3,5	3,6
	1	2556,6	100,00	100,29	98,2	98,2

a ist Xanthophyllit aus Sibirien, b und c Seybertit von Amity in Newyork.

Silicium und Thorium.

Kieselsaure Thorerde. — *Thorit.* Färbt sich vor dem Löthrohr braunroth, ohne zu schmelzen; wird durch Salzsäure unter Bildung einer Gallerte zersetzt. Hält im 100: KO 0,24, NaO 0,10, CaO 2,58, MgO 0,36, PbO 0,80, Mn^2O^3 2,39, Fe^2O^3 3,40, Al^2O^3 0,06, U^2O^3

1,61, SnO^2 0,01, ThO 57,91, SiO^2 18,98, HO 9,50 (unzersetztes Steinpulver 1,70, Verlust, 0,49). Berzelius.

Silicium und Zirconium.

A. *Kieselsaure Zirkonerde.* — *Zirkon, Hyacinth.* — 2ZrO, SiO^2. — Xsystem quadratisch. *Fig.* 29, 30 u. a. Gestalten. e : e = 124° 12'; e : q = 117° 48'; e : r = 131° 49'; spaltbar nach r. Hauy. Spec. Gew. 4,4 bis 4,5. Härter als Quarz. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, entfärbt sich aber. Löst sich schwierig in mehr Borax zu einem klaren, in weniger zu einem trüben Glase; löst sich nicht merklich in Phosphorsalz und kohlensaurem Natron. Wird durch Säuren, selbst Flusssäure nicht zersetzt, nur durch erhitztes Vitriolöl ein wenig. Berzelius. Leitet man über ein glühendes Gemenge von Zirkonpulver und Kohle Chlorgas, so entwickelt sich blofs Chlorsilicium, und aus der rückständigen Masse lässt sich weder durch Wasser, noch durch Salzsäure Zirkonerde ausziehen. Wöhler (*Pogg.* 11, 148). Der Zirkon lässt sich mit Kali, Kalk oder Bleioxyd zusammenschmelzen.

				Berzelius.	Klaproth.	Vauquelin.
	At.	*Zirkon.*		Auvergne	Norwegen.	Ceylan.
ZrO	2	60,8	66,23	67,16	65	64,5
SiO^2	1	31	33,77	33,48	33	32,6
Fe^2O^3					1	2,0
	1	91,8	100,00	100,64	99	99,1

B. *Fluor-Silicium-Zirkonium.* — Weifse perlglänzende, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die Lösung trübt sich beim Kochen, doch bleibt das Meiste gelöst. Berzelius.

C. *Kieselsaures Zirkonerde-Kali.* — Man glüht 1 Th. Zirkonpulver einige Zeit mit 2 bis 4 Th. Kalihydrat im Silbertiegel und zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus, welches das überschüssige Kali nebst einem kleinen Theil der Kieselerde löst und das kieselsaure Zirkonerde-Kali als ein Pulver zurücklässt. Dasselbe bleibt in reinem Wasser lange suspendirt, fällt aus kalihaltigem bald nieder. Löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure. Chevreul. — Wendet man auf 100 Th. Zirkon 400 Th. Kalihydrat an, so zieht das Wasser neben Kali von den 33 Proc. Kieselerde des Zirkons 5 aus, und der gewaschene Rückstand wiegt nach dem Glühen 125 Th., hält also 30 Th. Kali. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 59, 193).

D. *Kieselsaurer Zirkonerde-Kalk.* — Durch Zusammenschmelzen von Zirkon mit Quarz und Marmor nach verschiedenen Verhältnissen im Kohlentiegel im Essenfeuer. Das Eisen des Zirkons wird dabei reducirt. — a. 100 Zirkon; 234 Quarz; 333 Marmor: durchsichtiges dichtes Glas, mit weifser steiniger Rinde umgeben. — b. 100 : 101 : 333. Pulverig, schwach zusammengesintert. — c. 100 : 267 : 222. Unvollkommen geflossen, weifs, undurchsichtig, porcellanartig. — d. 100 : 334 : 222 Blassgraues durchsichtiges Glas von muschligem Bruche. — e. 100 : 167 : 222. Nur erweicht, blassgrau, von körnigem Bruche. — f. 100 : 100 : 111. Gut geschmolzen, halbglasig, dicht. — g. 100 : 67 : 111. Theils undurchsichtig, steinig, theils durchsichtig, glasig, von muschligem Bruche und Demantglanz. — h. 100 : 33 : 111. Weifs undurchsichtig, von glänzendem etwas blättrigen Bruche. — i. 100 : 16 : 111. Weifs, undurchsichtig,

matt, steinig. — Diejenigen dieser Flüsse, in welchen der Kalk wenigstens $\frac{1}{3}$ beträgt, sind durch Säuren zersetzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 59, 190.

Folgende hierher gehörige Mineralien lassen noch keine sichere Berechnung zu:

Eudialyt. — Xsystem 3 und 3gliedrig; Grundform spitzes Rhomboeder, *Fig.* 151. $r^5 : r^5 = 73° 40'$; spaltbar nach p. Spec. Gew. 2,89. Härter als Apatit. Durchscheinend, röthlich. — Schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu graugrünem Schmelz; löst sich leicht in Borax zu einem schwach durch Eisen gefärbten Glase; wird leicht durch Phosphorsalz zersetzt, wobei das Kieselskelett so anschwillt, dass die Probe ihre Kugelgestalt verliert; löst sich in kohlensaurem Natron zu einem strengflüssigen Glase. BERZELIUS. Wird durch Salzsäure völlig und unter Gallertebildung zersetzt.

Oerstedtit. — Xsystem 4gliedrig, mit 3 quadratischen Oktaëdern und beiden quadratischen Säulen, Winkel mit denen des Zirkons fast übereinstimmend. Spec. Gew. 3,629. Härter als Apatit. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; gibt mit Borax oder Phosphorsalz farbloses Glas; löst sich nicht in kohlensaurem Natron. FORCHHAMMER.

	Eudialyt.		*Oerstedtit.*
	STROMEYER.		FORCHHAMMER.
NaO	13,82	CaO	2,61
CaO	9,79	MgO	2,05
ZrO	11,10	FeO	1,14
Mn^2O^3	2,06	$ZrO+TiO^2$	68,96
Fe^2O^3	6,75	SiO^2	19,71
SiO^2	53,33	HO	5,53
HO	1,80		
Cl—O	1,03		
	99,66		100,00

Fernere Verbindungen des Siliciums.

Mit Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Silber und Platin.

SECHZEHNTES CAPITEL.

TITAN.

Gregor. *Crell Ann.* 1791, 1, 40 u. 103.
Klaproth. Dessen *Beiträge* 1, 233 u. 245; 2, 222 u. 226; 4, 153.
Lowitz. *Crell Ann.* 1799, 1, 183.
Richter. *Ueber d. n. Gegenst. d. Chem.* 10, 104.
Lampadius. *Samml. prakt. chem. Abhandl.* 2, 113; im Ausz. *Crell. Ann.* 1796, 1, 259.
Vauquelin u. Hecht. *Journal des mines* 15, 20.
Vauquelin. *Ann. du Museum d hist. nat.* T. 6. p. 93; auch *A. Gehl.* 5, 464. — Ferner: *J. Phys.* 66, 345.
Laugier. *Ann. Chim.* 89, 306; auch *Schw.* 19, 54.
Wollaston. *Phil. Transact.* 1823, 17 u. 400; auch *Schw.* 41, 83 und 42, 236; auch *Gilb.* 75, 220.
Heinr. Rose. *Gilb.* 73, 67 u. 129. — *Pogg.* 3, 163; 12, 492; 15, 145; 16, 57; 24, 141; 42, 527.

Menakan, Titane.

Geschichte. Das schon 1791 von Gregor im Menakit als ein neues Metalloxyd erkannte Titanoxyd wurde 1794 auch von Klaproth im Rutil gefunden, welcher die chemischen Verhältnisse des Titans genauer erforschte, die 1821 durch H. Rose weiter untersucht worden sind.

Vorkommen. Als Titansäure für sich im Rutil und Anatas; als titansaures Salz im Titanit, Titaneisen, Perowskit, Greenovit, Mosandrit, Euxenit, Aeschinit, Polymignyt, Oerstedtit; als Fluortitan im Warwikit; als Titansäure oder titansaures Salz in sehr kleiner Menge beigemengt und unwesentlich: im Quarz von Rabenstein und im Korund von Piemont, Fuchs, in manchem Glimmer, Peschier, im Chrysoberyll, Seybert, im Achmit, v. Kobell, im Pyrochlor, Wöhler, und im Thon von Krakau und von Freiberg, Kersten. — Nach Brett u. Bird (*Pogg.* 34, 518) sollen die hessischen Tiegel 1 bis 30 Proc. Titansäure halten; allein Wöhler u. Schwarzenberg (*Pogg.* 35, 507), Erdmann (*J. pr. Chem.* 4, 496) und Herberger (*Repert.* 55, 62) fanden darin kein Titan. Eben so widerlegte Marchand (*J. pr. Chem.* 16, 372) die Angabe von Rees (*Phil. Mag. J.* 5, 398 u. 6, 201), nach welcher die Nebennieren und das Blut des Menschen Titan enthalten sollen.

Darstellung. 1. Wenn in Hoheisenöfen titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden, so wird auch das Titan metallisch ausgeschieden und findet sich in sehr kleinen Würfeln sowohl in der Schlacke, als auch in dem Eisen, welches sich in Vertiefungen des Sohlsteins sammelt, und beim Erneuern des Gestells herausgebrochen wird. Durch Ausziehen des Eisens mit kochender Salzsäure, und zuletzt mit Salpetersalzsäure, Wegschlämmen des Graphits und mechanisches Entfernen der Schlacke, so weit diese nicht von der Salzsäure gelöst wurde, erhalt man die reineren Krystalle.

— Auch kann man die Masse zuerst wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure, hierauf, zur Auflösung des kieselsauren Eisenoxyduls, mit Salpetersalzsäure auskochen, dann mit Wasser waschen, hierauf die Kohle mittelst eines Korkstöpsels pulvern und fortschlämmen, die gröfsern Kieselerdestücke auslesen und die kleinern durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Ausziehen mit Wasser entfernen; so bleibt reines Titan. A. Werner (*J. pr. Chem.* 16, 212). — Wollaston entdeckte diese Titankrystalle, und zwar in den Eisenschlacken von Merthyr Tydvil in Wales; auch waren sie schon früher, ohne erkannt worden zu sein, in den Schlacken der Eisenwerke von Low Moor in Yorkshire, von Pidding in Derbyshire, von Ponty Pool in Monmouthshire und von Clyde in Schottland gefunden worden. Neuerdings haben sie bemerkt: Nöggerath (*Kastn. Arch.* 4, 351), Meyer (*Kastn. Arch.* 13, 272), Hünefeld (*Schw.* 50, 332) in der Schlacke der Königshütte in Oberschlesien; Karsten (*Pogg.* 3, 175) in einem schlesischen Hohofen; Walchner *Schw.* 41, 80; 44, 47) im Eisen über dem Bodenstein eines Hoheisenofens von Kandern im badischen Oberlande; Zinken (*Pogg.* 3, 175) auf dieselbe Weise in dem Hohofen zu Mägdesprung am Harze; Laugier (*Bull. phil.* 1825, 102) in einem Hohofen des Moseldepartements; und Karl Stumm auf dieselbe Weise in den Hohöfen von Fischbach, Bettingen und Abentheuer bei Saarbrücken; von einer dieser Hütten scheint auch das von Nöggerath (*Schw.* 65, 385) in einer Sammlung gefundene Stück herzurühren, 6 Unzen schwer, zu $^3/_4$ aus derbem Titan und zu $^1/_4$ aus Roheisen bestehend.

2. Titanoxyd, mit Oel oder wenig Kohle gemengt, wird in einem verschlossenen Kohlentiegel dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. Vauquelin, Lampadius, Laugier. Die Reduction, oder wenigstens die Schmelzung des reducirten Metalls, gelingt nur sehr unvollkommen; sie gelang Faraday (*Gilb.* 66, 188) nicht in einem Essenfeuer, worin hessische Tiegel schmelzen. — Berthier setzt ein Gemenge von 1 Th. Rutil, 1 trocknem kohlensauren Natron, 1 Schwefel und etwa auch $^1/_5$ Kohle im Kohlentiegel 2 Stunden lang dem heftigsten Feuer aus, und erhält ein Gemenge von Titanwürfeln mit Schwefeltitan und Titanoxydul-Natron; letzteres entfernt er durch Behandeln erst mit Wasser, dann mit kaltem Vitriolöl, und hierauf beseitigt er das Schwefeltitan durch Schlämmen. Bei kürzerem Glühen erhält man weniger Titan und mehr Schwefeltitan.

Die *Reduction der Metalle im Kohlentiegel* wird im Allgemeinen auf folgende Weise vorgenommen: Als Schmelzgefäfs dient entweder eine Probiertute (von der Form eines Kelchglases), oder ein gewöhnlicher Tiegel, der mit Thonbrei auf einer Unterlage von gebranntem Thon zu befestigen ist. Das Schmelzgefäfs muss aus hessischem oder anderm sehr strengflüssigem Thon bestehen. Entweder drückt man an seinen Boden und seine Wandungen eine dicke Schicht Kienrufs, oder mit Wasser oder Kleister oder Oel angemachtes Kohlenpulver fest; oder man füllt es mit einem steifen Teig von Kohlenpulver und dünnem Thonbrei völlig an, und bohrt nach dem Trocknen desselben mittelst des Messers eine nicht ganz bis auf den Boden gehende cylindrische Vertiefung, die *Spur*, hinein. Das Metalloxyd wird entweder für sich in die Spur eingedrückt, oder zuvor mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, wodurch es an Volum verliert; oder mit Kohle oder Kienrufs und Oel zugleich angemacht. Die Kohle darf höchstens etwa so viel betragen, dass dadurch dem Metalloxyd die Hälfte seines Sauerstoffs in Gestalt von Kohlenoxyd entzogen werden kann, also auf 8 Th. Sauerstoff im Oxyd etwa 3 Th. Kohle; denn da die Wandungen des Kohlentiegels dem Metalloxyd ebenfalls Sauerstoff entziehen, so kann im Gemenge unverbundene Kohle bleiben, und durch ihre Zwischenlagerung die Vereinigung des reducirten Metalls zu einer zusammenhängenden Masse, dem *Regulus* oder *Metallkönig*, hindern. Jedenfalls erfolgt die Reduction bei mäs-

sigem Kohlenzusatz schneller, als durch den blofsen Kohlentiegel. Sonst fügte man dem Metalloxyd auch ein Flussmittel zu, wie Borax, Glas u. s. w.; dieses befördert allerdings die Vereinigung des reducirten Metalls zu einem König, kann aber auch eine Verunreinigung desselben mit Natrium, Silicium u. s. w. veranlassen. — Nachdem das Metalloxyd in die Spur fest eingedrückt ist, füllt man ihren oberen Theil noch mit Kohlenstaub oder Kienrufs aus, die man fest drückt, klebt den Deckel mit Thon auf das Schmelzgefäfs fest, setzt dieses in die Esse, z. B. in den Gebläseofen von Sefström (*Pogg.* 15, 612) oder von Mohr (*Ann. Pharm.* 27, 229), lässt es nur langsam zum Glühen kommen, damit es nicht springe, und erhält es dann unter fleifsigem Nachgeben von kleinen Kohlen oder Kooken, so dass es immer mit glühenden Kohlen umgeben bleibt, und unter öfterm Stören mit einer dünnen Eisenstange, damit nirgends ein leerer Raum im Ofen entstehe, gegen welchen hin sich das Schmelzgefäfs bis zum Umfallen neigen könnte, $^1/_2$ bis 1 Stunde lang in der Weifsglühhitze. Hierauf lässt man die Kohlen unter fortwährendem Blasen so weit niederbrennen, dass man das Schmelzgefäfs mit der Zange fassen kann, nimmt es nach Aufhören des Blasens sogleich, ehe die Schlacke, durch welche es am Ofen fest klebt, erstarrt ist, behutsam heraus, und lässt es langsam abkühlen.

3. Man erhitzt ein Gemenge von trocknem Fluor-Titankalium und von Kalium, wo das Titan unter lebhafter Feuerentwicklung abgeschieden wird, und zieht das gebildete Fluorkalium mit Wasser aus. Berzelius.

4. Man sublimirt in einem Glasrohr oder Glaskolben Chlortitan-Ammoniak; das Titan bleibt in dünnen Häuten zurück. H. Rose. — Liebig (*Pogg.* 21, 259) füllt eine 3 Fufs lange, $^1/_2$ Zoll weite Glasröhre ganz locker und nur zur Hälfte mit Chlortitan-Ammoniak, legt sie horizontal in einen Ofen, erhitzt, unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniakgas, zuerst den leeren Theil der Röhre, dann, von hier aus fortschreitend, nach und nach den gefüllten bis zur Erweichung des Glases, und hält das kältere Ende der Röhre, falls es sich mit Salmiak verstopfen sollte, mit einem dünnen Glasstab offen. Das Titan wird völlig reducirt, darf aber erst nach dem Erkalten der Röhre herausgenommen werden, weil es sich sonst entzündet.

5. Man reibt in der Winterkälte Natrium mit Chlortitan-Ammoniak im Achatmörser zu Pulver zusammen, ohne stark zu drücken. Sollte dennoch eine örtliche Entzündung eintreten, so überschüttet man, um das Fortschreiten derselben zu hindern, die entzündete Stelle mit frischem Chlortitan-Ammoniak. Man bringt das Ganze möglichst schnell in einen weiten Glaskolben mit langem Halse, verschliefst ihn mit einem Stöpsel, durch welchen eine rechtwinklige Glasröhre geht, und erhitzt ihn über der Argandschen Weingeistlampe. Die Reduction erfolgt unter violetter Feuererscheinung und Bildung einer schwachen Rauchsäule von metallischem Titan, von welchem ein Theil herausgeschleudert wird. Auch sublimirt sich ein Theil des Chlortitan-Ammoniaks unzersetzt. Man übergiefst die erkaltete Masse mit Salzsäure-haltendem Wasser, und wäscht das schwarze Titanpulver mit Wasser, dem immer weniger Salzsäure zugefügt wird, auf dem Filter aus. Bei reinem Wasser würde das Pulver durchs Filter gehen. H. Rose.

CLARKE will aus Titanoxyd vor dem Knallgasgebläse ein silberweisses Metallkorn erhalten haben.

Eigenschaften. Das nach (1) erhaltene Titan erscheint in sehr kleinen Würfeln mit oft treppenförmig vertieften Flächen. WOLLASTON; spaltbar nach den Würfelflächen, W. PHILLIPS, und nach denen des Rauten-Dodekaeders, WALCHNER; nach denen des Oktaeders und weniger deutlich nach denen des Würfels, NÖGGERATH. Spec. Gewicht 5,28 KARSTEN; 5,3 WOLLASTON. Ritzt Stahl und Bergkrystall, WOLLASTON; sehr spröde. Gelblich kupferroth, lebhaft metallglänzend, WOLLASTON. Schwer zu zerreiben, liefert ein röthlichgelbes Pulver. WALCHNER. Nur in der heftigsten Weifsglühhitze schmelzbar. ZINKEN's Angabe (*Pogg.* 28, 160), dass das Titan im heftigen Essenfeuer verdampfbar sei, bedarf der Bestätigung. Sehr guter Leiter der Elektricität; blofs, wenn es noch eine Spur Eisen hält, ein wenig magnetisch. WOLLASTON.

Das nach (2) dargestellte Titan ist meist pulverig: nach VAUQUELIN und LAMPADIUS kupferroth, nach LAUGIER goldgelb; BERTHIER erhielt es in kupferrothen Würfeln. — Das nach (3) dargestellte ist ein schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. BERZELIUS. — Das nach (4) dargestellte Titan erscheint als dunkelviolettblaues Pulver oder in zusammenhängenden kupferglänzenden Blättchen. LIEBIG. Derjenige Theil, der als feines Häutchen am Glas klebt, wirft das Licht mit rother Farbe zurück, und lässt es mit grüner durch. H. ROSE. — Das nach (5) dargestellte Titan ist ein blauschwarzes Pulver, welches durch den Strich Metallglanz und Kupferfarbe annimmt. H. ROSE.

Atomgewicht des Titans: 24,295 H. ROSE, 23,665 MOSANDER; also im Mittel ungefähr 24.

Verbindungen des Titans.

Titan und Sauerstoff.

A. *Titanoxydul.*

Folgende Erfahrungen machen das Dasein eines Titanoxyduls wahrscheinlich:

Setzt man mit Oel zu einem Teig angemachte Titansäure im Kohlentiegel einem 6stündigen Gebläsefeuer aus, so zeigt sich aufsen eine braune Lage: dahinter eine mit Höhlungen versehene Lage, in welchen sich goldfarbene Theilchen, wohl von metallischem Titan, zeigen, und der Kern ist eine dichtere, aus kleinen, blauschwarzen glänzenden Nadeln bestehende Masse [wohl Titanoxydul]. LAUGIER.

Glüht man Titansäure, ohne sie mit etwas Kohligem zu mengen, heftig im Kohlentiegel, so zeigt sich die Masse aufsen mit einer krystallischen kupferrothen Rinde von Titan umgeben; aber der innere Theil

ist schwarz, gibt einen grauen, etwas glänzenden Strich, löst sich in keiner Säure, selbst nicht in einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure, oxydirt sich nur höchst langsam beim Glühen an der Luft, und kaum durch schmelzenden Salpeter, und löst sich vor dem Löthrohr im Phosphorsalz zu einem schwarzen, dunkelrothen oder hyacinthrothen Glase. BERZELIUS.

Die Titansäure verliert, für sich im Kohlentiegel weifs geglüht, blofs 5 bis 6 Proc. Sauerstoff; die erhaltene schwarze Masse ist daher wohl als ein Gemisch von Titansäure mit Titanoxydul zu betrachten. Sie färbt das Glas amethystroth; sie gibt mit stärkeren Säuren, nicht mit Essigsäure, weinrothe Lösungen. Aus diesen fällt Ammoniak ein schön blaues, gallertartiges Hydrat, welches aber das Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell zersetzt, und sich in weifse Titansäure verwandelt. — Glüht man mit 12 Proc. Kohle gemengte Titansäure heftig im Kohlentiegel, so verliert sie 13 bis 16 Proc. Sauerstoff, und ist in eine gelbbraune, metallglänzende, körnige, leicht zerreibliche Masse verwandelt. — Bei 24 Proc. Kohle verliert die Titansäure höchstens 20 Proc. Sauerstoff, und lässt einen durch Kohle schwarz gefärbten Kuchen. Bei den Versuchen mit Kohle entstand vielleicht Oxydul, mit metallischem Titan umgeben. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 374).

Glüht man Titansäure mit Feile von gereinigtem Zink im verschlossenen Tiegel bis zur Verdampfung des Zinks, und zieht aus dem Rückstande das übrige Zink durch Salzsäure, so bleibt die Titansäure mit unverändertem Gewicht als schwarzes Pulver zurück, welches beim Glühen an der Luft ohne Gewichtszunahme wieder weifs wird. H. ROSE.

Man erhält bei dem eben angegebenen Verfahren von ROSE ein schwarzes Pulver, wenn man gelinde glüht. Erhitzt man dagegen 1 Th. Titansäure mit 10 Th. Zink in einem Glaskolben, dessen Ende fein ausgezogen ist, und der sich in einem mit Sand gefüllten Thontiegel befindet, bis alles Zink sublimirt ist, so liefert der Rückstand nach der Behandlung mit Salzsäure ein tief indigblaues Pulver. — Auch erhält man ein schmutzigblaues Pulver, wenn man die Dämpfe des Zinks über, in einer Porcellanröhre glühende Titansäure (oder saures titansaures Natron) leitet, und die grünblaue Masse durch Salzsäure von Zink und Kadmium befreit. — Das blaue Pulver wird beim Glühen in Sauerstoffgas unter etwas Gewichtszunahme dunkelgelb, beim Erkalten blasser, und Salzsäure zieht hierauf noch etwas Zink und Kadmium aus. KERSTEN (*Pogg.* 50, 313; auch *J. pr. Chem.* 20, 373).

Thon, welcher Titansäure hält, färbt sich beim Glühen mit desoxydirenden Substanzen blau. Die Muffeln aus Titansäure-haltigem Thon von Krakau, welche zur Zinkdestillation dienten, sind theilweise verschlackt, und dann schön violettblau. Meifsner Porcellanthon, mit Zinkoxyd, Kohle, Zucker und Wasser zu einem Teig gemacht, erst schwach geglüht, dann im lutirten Tiegel heftig, färbt sich theils hellblau, theils durch Kohle schwarz, wird aber dann beim schwachen Glühen an der Luft ebenfalls blau. Ohne Zinkoxyd erhält man keine blaue Färbung des Thons. Die aus Titansäure-haltendem Lehm und Kookenklein dargestellte Gestellmasse der Freiberger Oefen zeigt sich nach Beendigung des Schmelzprocesses lavendelblau gefärbt. KERSTEN

Verschiedene Flüsse, in welchen Titansäure gelöst ist, färben sich durch desoxydirende Mittel violettblau. — So der Borax oder das Phosphorsalz beim Einwirken der innern Löthrohrflamme. BERZELIUS.

Ein Gemenge von Kali- oder Natron-Glas mit Titansäure in einem Tiegel geschmolzen, auf dessen Boden sich Zink oder ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohle befindet, liefert theils ein schwarzes, theils ein schmutzig violettes Glas. — Ein Gemenge von Kieselerde, Alaunerde, Kalk und 5 Proc. Titansäure, auf dieselbe Weise mit Zink behandelt, gibt einen lavendelblauen, und mit Zinn, statt Zink, einen schön

blauen Schmelz; bei 10 Proc. Titansäure ist er dunkelblau; es ist starke Hitze und völlige Abhaltung der Luft nöthig. KERSTEN. — Auch die blaue Färbung vieler Schlacken ist von Titanoxydul abzuleiten. BERTHIER. — Die blaue Färbung mancher rührt jedoch nicht von Titan her, sondern vom Uebergang in Reaumursches Porcellan. FOURNET (II, 368).

Zink, Zinn und Eisen, und in der Wärme auch Kupfer färben die Auflösung des Titanoxyds in verschiedenen Säuren zuerst violett oder roth, und fällen dann ein eben so gefärbtes Pulver, vielleicht Titanoxydul, mit Zinkoxyd u. s. w. verbunden. Denselben Niederschlag erhält man bei Zusatz von Alkali zu der durch die genannten Metalle gefärbten Lösung. Er sei durch längere Einwirkung des Metalls, oder durch Alkali erhalten, so geht er bald in weifse Titansäure über, theils vermöge des Zutritts der Luft, theils, wenn diese abgehalten ist, nach H. ROSE und BERTHIER durch Zersetzung des Wassers. Bei behutsamem Zusatz von Alkali wird nach BERTHIER aus der gefärbten Lösung zuerst weifse Titansäure gefällt, dann das farbige Oxydul.

B. *Titanoxyd, Titansäure.* TiO^2.

Oxyde de Titane. — Findet sich als *Rutil* und *Anatas*.

Bildung. Das nach (1) erhaltene Metall verändert sich an der Luft nicht in der Kälte; in der Glühhitze oxydirt es sich langsam, schwärzt sich zuerst, und verwandelt sich endlich in weifses Oxyd. WOLLASTON. Die nach (4) erhaltenen Blättchen verbrennen beim Erhitzen an der Luft zu Titansäure, H. ROSE, LIEBIG, das nach (5) erhaltene Pulver noch leichter. H. ROSE. — Salpeter oxydirt das nach (1) erhaltene Metall in der Glühhitze oberflächlich, mit purpurner oder blauer Färbung; Borax und kohlensaures Natron wirken blofs in dem Verhältnisse ein, als sich das Metall an der Luft oxydirt. Zusatz von, oxydirendem, Salpeter zu Borax, und von wenig kohlensaurem Natron, welches die Vereinigung des Boraxes mit dem Salpeter befördert, bewirkt, dass sich das Titan im Borax schnell als Säure löst, worauf Wasser aus der Probe ein weifses, in Säuren lösliches Pulver (saures titansaures Natron) abscheidet. WOLLASTON. — Glühendes Titan verwandelt sich in einem Strom von Wasserdampf unter rascher Wasserstoffgasentwicklung in Titansäure. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys* 62, 355). — Das Titan (1) wird weder aufgelöst, noch oxydirt: durch Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure, Salpetersäure und Salpetersalzsäure, selbst nicht in der Siedhitze dieser Flüssigkeiten, WOLLASTON; dagegen löst es sich in einem erwärmten Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure. BERZELIUS. — Das nach (4) erhaltene löst sich nicht in Salzsäure, sehr schwierig in erhitzter Salpetersäure, leichter in Salpetersalzsäure; noch leichter löst sich das nach (5) erhaltene. H. ROSE.

Darstellung. Als Material dient Rutil (Titansäure, durch Eisenoxyd und Manganoxyd, bisweilen auch mit Zinnoxyd, Kiesel- und Alaun-Erde verunreinigt) und Titaneisen (titansaures Eisenoxydul). Letzteres kann man durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure vom meisten Eisen befreien.

1. Man schmelzt 1 Th. gepulverten Rutil, oder mit Salzsäure behandeltes Titaneisen, mit 2 Th. Kalihydrat im Silbertiegel, Laugier, oder mit 3 Th. kohlensaurem Kali, H. Rose, im Platintiegel, Silbertiegel, Kohlentiegel oder irdenen Tiegel, behandelt die Masse mit kaltem Wasser und wäscht das darin unlösliche, mit Eisenoxyd verunreinigte, saure titansaure Kali so lange aus, bis es anfängt mit dem Waschwasser durchs Filter zu gehen und es milchig zu machen. Im Wasser löst sich das überschüssige Kali in Verbindung mit Mangansäure, Zinnsäure, Kieselerde, Alaunerde und einer Spur Titansäure; sobald das Wasser nicht mehr viel Kali enthält, läuft das saure titansaure Kali mit ihm durchs Filter. — Zur Abscheidung des Eisenoxydes dienen folgende Weisen:

a. Man löst den gewaschnen Rückstand in kalter concentrirter Salzsäure, was langsam erfolgt, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt und bringt sie zum Sieden, befördert die vollständigere Fällung des Titanoxyds durch Kleesäure oder kleesaures Ammoniak, und glüht den ausgewaschenen Niederschlag. Laugier. Statt der Kleesäure dient auch Schwefelsäure. Doch reifst in beiden Fällen das Titanoxyd etwas Eisenoxyd mit sich nieder, daher es nach dem Glühen auch in der Kälte etwas gelblich erscheint. H. Rose. — b. Man verdunnt die Lösung des gewaschenen Rückstandes in concentrirter Salzsäure mit Wasser, filtrirt und hält sie lange im Kochen, wodurch fast alles Titanoxyd (eisen- und manganhaltig) gefällt wird. Man bringt dieses noch heifs aufs Filter, und wäscht es, da es beim Auswaschen mit reinem Wasser, besonders mit kaltem, als eine Milch durchs Filter geht, mit salzsäurehaltigem kochenden Wasser aus (welches freilich etwas Oxyd löst, das sich durch Abdampfen der Flüssigkeit wieder erhalten lässt), löst das ausgewaschene Oxyd, um es von allem Eisenoxyd zu befreien, im frischen Zustande in concentrirter Salzsäure, fällt es wieder durch Verdünnen mit Wasser und Kochen, wäscht es mit heifsem salzsäurehaltigen Wasser und wiederholt diese Operation gegen 5 Mal, bis eine Probe nach dem Glühen und Erkälten schneeweifs erscheint. Es bleibt hierbei viel Titanoxyd in den Salzsäure-haltigen Filtraten, was sich aber durch Fällung wieder gewinnen lässt. H. Rose. — c. Man fällt die salzsaure Auflösung des ausgewaschenen Rückstandes durch Ammoniak, digerirt den gewaschenen Niederschlag, der eine chemische Verbindung von Titanoxyd mit Eisenoxyd und Manganoxyd ist, mit Hydrothion-Ammoniak, welches das etwa vorhandene Zinnoxyd löst und das Eisen- und Mangan-Oxyd in Hydrothion-Eisen- und Mangan-Oxydul verwandelt, die sich durch Salzsäure ausziehen lassen, während das reine Titanoxyd bleibt. H. Rose. — d. Man versetzt die salzsaure Lösung mit Weinsäure und Wasser, übersättigt mit Ammoniak, welches bei Gegenwart von genug Weinsäure keinen Niederschlag bewirkt,

fällt Eisen (und Mangan) durch hydrothionsaures Ammoniak, filtrirt, dampft ab und glüht den Rest unter der Muffel, wo das reine Oxyd bleibt. Hier ist eine Verunreinigung mit Kalk möglich, da die käufliche Weinsäure Kalk hält. H. Rose. — e. Man löst den gewaschnen Rückstand in kalter Salzsäure von mittlerer Stärke, verdünnt die Auflösung mit sehr viel Wasser, sättigt sie mit Hydrothiongas, filtrirt, falls etwa ein Niederschlag von Schwefelzinn erfolgt, schlägt aus dem Filtrat in einer verschlossenen Flasche durch Ammoniak das Titanoxyd nebst Hydrothion-Eisenoxydul nieder, lässt ruhig stehen, decanthirt die Flüssigkeit vom Niederschlage, übergiefst diesen mit überschüssiger wässriger, schwefliger Säure, welche alles Hydrothion-Eisenoxydul löst, wäscht das ungelöst bleibende Titanoxyd aus und glüht es. Berthier (Ann. Chim. Phys. 50, 362; auch Ann. Pharm. 5, 246). — f. Man kocht die salzsaure Lösung des Eisenoxyd-haltenden Titanoxyds mit überschüssigem schwefligsauren Ammoniak, so lange der Niederschlag zunimmt, filtrirt und wäscht bei abgehaltener Luft, damit sich kein Eisen oxydire und niederfalle. Alles Eisen bleibt als Oxydul in der Flüssigkeit, alles Titanoxyd fällt nieder. Berthier (N. Ann. Chim. Phys. 7, 85).

2. Man leitet über sehr fein gepulvertes Titaneisen oder Rutil, welches in einer Porcellanröhre heftig glüht, Hydrothiongas, so lange sich noch Wasser erzeugt, digerirt das erhaltene Gemenge von Titansäure und Schwefeleisen mit concentrirter Salzsäure, welche das Eisen unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Schwefel löst, wäscht die Titansäure mit Wasser aus und glüht sie. Da sie noch etwas Eisen hält, und daher röthlich erscheint, so nimmt man mit ihr noch einmal denselben Process vor, und erhält sie vollkommen weifs und rein. Auf diese Weise lässt sich alle eisenhaltige Titansäure reinigen. Glüht man das Porcellanrohr nicht heftig, so erhält man eine Titansäure, die beim Auswaschen mit durchs Filter geht. — Oder am besten: Man schmelzt das geschlämmte Titaneisen im hessischen Tiegel mit Schwefel, behandelt das erhaltene Gemenge von Titansäure, Schwefeleisen und Eisenoxyd (durch Luftzutritt) mit Salzsäure, wäscht und glüht die noch durch Eisengehalt rothe Titansäure, und behandelt sie dann im Porcellanrohr mit Hydrothiongas, wie oben. H. Rose.

3. Man trägt ein Gemenge von 1 Th. fein gepulvertem Titanschörl, 1 bis 2 Th. kohlensaurem Natron und ½ bis 1 Th. Schwefel nach und nach, im Verhältniss, als sich die Masse setzt, in einen glühenden Kohlentiegel, erhält die Masse bei mäfsigem Glühen einige Zeit in teigigem Fluss, pulvert die schwarze, wie Gagat glänzende Masse, welche das meiste Titan als Oxydul enthält, vertheilt sie in ausgekochtem Wasser, decanthirt dieses, behandelt den Bo-

densatz kalt mit verdünnter Schwefelsäure, welche alles Eisen und einen Theil des Titanoxyduls löst, und schlägt letzteres aus der Auflösung durch behutsam zugefügtes kohlensaures Natron nieder, während das Eisenoxydul gelöst bleibt. Das nicht von der verdünnten Schwefelsäure Gelöste erwärmt man mäfsig mit Vitriolöl und erhält so eine fast eisenfreie Lösung des Oxyduls. Das auch vom Vitriolöl nicht Gelöste ist ein Gemenge von Kohle und Titansäure, die nach dem Rösten völlig eisenfrei und weifs zurückbleibt. Am besten ist es, zuerst den Rutil mit dem kohlensauren Natron im Silbertiegel zu schmelzen, dann die gepulverte Masse mit Schwefel im Kohlentiegel. BERTHIER.

4. Man setzt Rutilpulver mit kohlensaurem Natron im Kohlentiegel dem Essenfeuer aus, zerstöfst den schwarzen krystallischen Kuchen, treibt das Pulver durch ein Sieb, auf welchem viel Eisenkörner bleiben, zieht den gröfsten Theil des mit durchs Sieb gegangenen Eisens durch den Magnet aus, und den Rest durch concentrirte Salzsäure, die zugleich etwas Titanoxydul mit weinrother Farbe löst, kocht den nicht in Salzsäure löslichen Rückstand mit Vitriolöl, worin er sich völlig löst, dampft ab und glüht, so bleibt Titansäure mit einer Spur Eisen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 304).

5. Man bereitet aus Rutil nach Weise 2 (II, 443) Chlortitan, löst es in Wasser, fällt das Titanoxyd durch Ammoniak und glüht.

Eigenschaften. Die *natürliche Titansäure* findet sich in 2 dimorphen Zuständen: a. *Rutil, Titanschörl.* — Xsystem 4gliedrig; *Fig.* 28, 29; *Fig.* 39, ohne p-Fläche, dagegen mit a-Flächen (des zweiten Quadratoktaeders) und mit Abstumpfungen der Seitenkanten zwischen q und r, (wodurch eine 16-seitige Säule entsteht), u. a. Gestalten, besonders hemitropische Zwillinge; e : e' = 123° 4'; a : q = 122° 51'; spaltbar nach q und r. HAUY. Spec. Gew. 4,249 MOHS. Weicher als Quarz. Durchscheinend, braunroth, von braungelbem Pulver.

b. *Anatas.* — Xsystem quadratisch. Spitzes Quadrat-Oktaeder. *Fig.* 21, oft entscheitelt (p-Fläche), oder mit 4 Flächen zugespitzt. *Fig.* 22. e : e' = 97° 38'; e : e'' = 137° 10'; p : e = 111° 25'; spaltbar nach e und p. HAUY. Spec. Gew. 3,826 MOHS. Härter als Apatit. Durchscheinend, blau, ins Braune, Rothe und Schwarze, von grauweifsem Pulver.

Künstliche Titansäure. Weifses Pulver, von 3,9311 spec. Gew., welches bei jedesmaligem Erhitzen eine gelbe Farbe annimmt. Die durch Ammoniak gefällte erscheint nach H. ROSE nach dem Glühen als eine bräunliche, feste, demantglänzende, dem Rutil ähnliche Masse. Geschmacklos: röthet denjenigen Theil

der Lackmustinctur, den sie in sich saugt. H. Rose. Nur im Knallgasgebläse schmelzbar. — Durch ihr Verhalten gegen Flüsse ausgezeichnet (II, 450).

Ti	24	60
2 O	16	40
TiO^2	40	100

$TiO^2 = 303,66 + 200 = 503,66$. Berzelius.

Zersetzungen. 1. Durch Kalium oder Natrium beim Rothglühen unter mäfsiger Feuerentwicklung zu Alkali und einem schwarzen Pulver, welches keinen Metallglanz annimmt, und ein Gemenge von Titan und Titansäure [oder Titanoxydul?] zu sein scheint. H. Rose. — 2. Durch Kohle in der Weifsglühhitze zu Metall. — 3. Durch Schwefelkohlenstoff in starker Glühhitze in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefeltitan. H. Rose. Hydrothiongas ertheilt in der Glühhitze der Titansäure eine schwarze Farbe, die beim Glühen an der Luft wieder vergeht. H. Rose. — Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas sind in der Glühhitze ohne Wirkung. Im Knallgasgebläse schmilzt nach Pfaff der Rutil aus Norwegen zuerst zu einer Schlacke, und wird dann zu einem, wie es scheint, bleigrauen Metallkorn [Eisen?] reducirt. Pfaff.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Titansäurehydrat.* — Durch Fällen des in Säuren aufgelösten Titanoxyds mittelst eines Alkali's oder durch Zersetzen des titansauren Kali's mit Salzsäure. Weifs; im frischen Zustande flockig, aufgequollen, bisweilen, besonders nach der zuletzt genannten Weise dargestellt, etwas gallertartig; es geht beim Auswaschen mit Wasser als eine weifse Milch durchs Filter und verstopft dasselbe; dieses findet nicht statt, wenn das Wasser eine Säure, ein Alkali oder ein Salz enthält; das durch das Kochen einer verdünnten Lösung gefällte Hydrat überzieht sich beim Trocknen mit einer braunen glänzenden Rinde. Rose. Durch Erhitzen verliert es sein Wasser; dabei schwärzt es sich nach Chevreul (*Ann. Chim. Phys.* 13, 249) anfänglich und zeigt dann ein Erglimmen. — Ob diese *gefällte Titansäure* anderes, als hygroskopisches Wasser enthält und wie viel, ist noch nicht entschieden; vielleicht ist sie nach dem Trocknen als trockne amorphe Titansäure zu betrachten, und nur im frisch abgeschiedenen gallertartigen Zustande als Hydrat.

b. Mit Säuren zu *Titanoxydsalzen.* Die Affinität des Titanoxyds zu den Säuren ist sehr gering. Das natürliche krystallisirte Oxyd und das geglühte lösen sich blofs in Flusssäure, und, fein gepulvert, in kochendem Vitriolöl. Man muss desshalb den übrigen Säuren das Titansäurehydrat darbieten, oder das nach dem Schmelzen des Titanoxyds mit kohlensaurem Kali und Auswaschen mit Wasser bleibende saure titansaure Kali; die Auflösung erfolgt langsam, schneller und reichlicher bei Anwendung kalter oder sehr schwach erwärmter concentrirter Säuren, sehr wenig bei Anwendung heifser verdünnter. Die durch Ammoniak ge-

fällte Titansäure, mit kaltem Wasser gewaschen, löst sich am leichtesten; die mit heifsem Wasser gewaschene minder vollständig, noch schwieriger und unvollständiger die aus der verdünnten salzsauren Lösung durchs Kochen gefällte. H. Rose. — Die Auflösungen sind theils gelb, theils farblos: sie schmecken sehr herb und sehr sauer. Sie liefern beim Abdampfen einen nicht krystallischen Rückstand, der, wenn beim Abdampfen Säure entwichen ist, sich nicht mehr völlig in Wasser löst. — Zinn, Zink und Eisen ertheilen den sauren Lösungen des Titanoxyds zuerst eine blaue Farbe, und schlagen dann ein, bei Zinn purpurrothes, bei Zink violettes, bei durchfallendem Lichte rothbraunes Pulver (von Titanoxydul?) nieder, welches nach einigen Tagen wieder zu weifsem Oxyd wird. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Kochen mit Kupfer nach einiger Zeit kirschroth, und gibt dann mit Ammoniak einen dunkelkirschrothen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit wieder in weifse Titansäure verwandelt. Fuchs (*J. pr. Chem.* 18, 495). — Die Lösungen des Titanoxyds werden durch Siedhitze zersetzt, besonders, wenn sie keinen Säureüberschuss enthalten und mit Wasser verdünnt sind, indem das Titanoxyd um so vollständiger, je weniger die Säure vorherrscht, in einem schwieriger löslichen Zustande, als ein basisches Salz niederfällt. Schwefligsaures Ammoniak, mit den Salzen so lange gekocht, bis sich keiae schweflige Säure mehr entwickelt, fällt alles Titanoxyd, leicht zu waschen, frei von schwefliger Säure. Berthier. — Phosphor-, Schwefel-, Arsen-, Klee- und Wein-Säure und ihre Alkalisalze (nicht Salpeter-, Essig- und Citronen-Säure) schlagen aus der möglichst neutralen salzsauren Lösung ein weifses Salz nieder (vollständiger in der Hitze), welches in überschüssiger Salzsäure, so wie in der überschüssigen fällenden Säure selbst löslich ist. — Reine, kohlensaure und Hydrothion-Alkalien schlagen unter Freiwerden von Kohlensäure oder Hydrothion weifse gallertartige Flocken von Hydrat, welches sich nur im Ueberschuss des kohlensauren Alkalis ein wenig löst, nieder. Bei Gegenwart von Eisen ist der durch Hydrothion-Alkalien erzeugte Niederschlag durch beigemengtes gewässertes Schwefeleisen grün oder schwarz gefärbt. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt einen dicken, gelbrothbraunen, im überschüssigen Cyaneisenkalium löslichen Niederschlag. Bei Gegenwart von Eisenoxyd oder starkem Säureüberschuss ist der Niederschlag durch beigemengtes Berlinerblau dunkelgrün gefärbt. — Gallapfeltinctur in gröfserer Menge erzeugt einen dicken braunrothen Niederschlag. — Hydrothion fällt nicht die Titanoxydsalze.

c. Mit Salzbasen zu *titansauren Salzen*. Diese kommen theils natürlich vor, theils lassen sie sich durch Zusammenschmelzen und zum Theil auch auf nassem Wege darstellen. Sie lösen sich im feingepulverten Zustande in mäfsig erwärmter concentrirter Salzsäure; verdünnte ko-

chende scheidet aus ihnen das meiste Titanoxyd als weifses Pulver ab. Sie sind meistens in Wasser unauflöslich.

Kohlensaures Titanoxyd scheint nicht zu existiren.

Titan und Phosphor.

A. *Phosphortitan.* — Durch heftiges Glühen des phosphorsauren Titanoxyds mit Kohle und etwas Borax erhielt CHENEVIX ein weifses, sprödes, körniges, vor dem Löthrohre schmelzendes Phosphortitan.

B. *Phosphorigsaures Titanoxyd.* — Man fällt in Wasser gelöstes Chlortitan durch in Wasser gelösten und mit Ammoniak neutralisirten Dreifach-Chlorphosphor. — Weisser Niederschlag, welcher beim Glühen in einer Retorte Phosphordampf-haltendes Wasserstoffgas entwickelt, und einen schwarzen Rückstand lässt, worin die Titansäure nicht zu Oxydul reducirt ist. H. ROSE (*Pogg.* 9, 47).

C. *Phosphorsaures Titanoxyd.* — Fällt beim Vermischen der Phosphorsäure mit salzsaurer Titanoxydlösung in weifsen voluminosen Flocken nieder, die sowohl in überschüssiger Phosphorsäure, als in überschüssiger Titanlösung auflöslich sind, und die zu einer gummiartig glänzenden Masse eintrocknen. Enthält die Titanlösung Eisenoxyd, so wird dieses vollständig mitgefällt. H. ROSE.

Titan und Schwefel.

A. *Schwefel-Titan.* — 1. Man leitet über, durch Anfeuchten, Pressen und Trocknen zu gröfseren Massen vereinigte, im Porcellanrohre heftig glühende, Titansäure sehr langsam, gegen 6 Stunden lang, aus einer am einen Ende des Rohres angebrachten, mäfsig erwärmten Retorte Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt, leitet das sich am andern Ende neben unzersetztem Schwefelkohlenstoffdampf entwickelnde kohlensaure Gas unter Wasser, und nimmt den Apparat erst nach dem Erkalten aus einander. Es bleibt leicht ein Theil der Titansäure unzersetzt; auch erzeugt sich etwas schwarzes Schwefeltitan, wahrscheinlich Einfach-Schwefeltitan. H. ROSE. — 2. Man glüht ein Gemenge von 1 Th. Rutil, 1 trocknem kohlensauren Natron, 1 Schwefel und etwa auch $\frac{1}{5}$ Th. Kohle, fest in den Kohlentiegel eingedrückt und mit Kohle bedeckt, heftig, doch nicht so stark und lange, wie bei der Darstellung des metallischen Titans (II, 431). Die geschmolzene dichte, schwarze Masse hält viele gelbe Blättchen von Schwefeltitan. Man verkleinert die Masse gröblich, digerirt sie mit Wasser, decanthirt die Lösung des Schwefelnatriums vom schwarzen Schlamm, behandelt diesen mit Vitriolöl, welches viel Titan löst, und wäscht das zurückbleibende Schwefeltitan mit Wasser. Sind ihm noch schwarze Körner von Titanoxydul beigemengt, so schmelzt man es

nochmals mit kohlensaurem Natron und Schwefel; beträgt das Titanoxydul weniger, so schlämmt man von diesem das leichtere Schwefeltitan ab. Berthier. — Dunkelgrüne, durch den Strich messinggelb werdende, gleich Talk abfärbende und der Haut beim Einreiben einen messinggelben Ueberzug ertheilende Masse. H. Rose. Bronzegelbe, oft breite Blattchen. Berthier.

Ti	24	42,86
2 S	32	57,14
TiS^2	56	100,00

Verbrennt beim Glühen an der Luft leicht zu Titansäure und sich verflüchtigender schwefliger Säure. Verpufft in der Hitze mit Salpeter. Wird durch trocknes Chlorgas, welches man darüber leitet, in Chlorschwefel und Chlortitan zersetzt. Die dem Schwefeltitan etwa beigemengte Titansäure bleibt zurück. Erhitzt sich mit Salpetersäure und zerfällt unter Entwicklung von Salpetergas in Titansäure und in Schwefel. Wird durch warme Salpetersalzsäure zu gröfstentheils ungelöst bleibender Titansäure und zu Schwefelsäure oxydirt. Löst sich langsam, unter Entwicklung von Hydrothion, in Salzsäure. H. Rose. — Zersetzt in ziemlich starker Glühhitze den Wasserdampf sehr leicht und verwandelt sich unter Entwicklung von Hydrothiongas und viel Wasserstoffgas in Titansäure. Regnault. [Das freie Wasserstoffgas rührt vielleicht von durch die Hitze zersetztem Hydrothiongas her; hiernach müsste Schwefel frei werden]. — Zerfällt, mit wässrigem *Kali* digerirt, schnell in niederfallendes weifses titansaures Kali und in gelöstes Hydrothion-Kali. ($TiS^2 + 2KO = TiO^2 + 2KS$). Nicht in Zweifach-Hydrothionkali löslich. H. Rose.

B. *Schwefligsaures Titanoxyd.* — Titanoxydhydrat löst sich in sehr geringer Menge in wässriger schwefliger Säure, und fällt daraus beim Kochen vollständig nieder. Berthier.

C. *Schwefelsaures Titanoxyd.* — a. *Basisches.* — Man fällt die verdünnte salzsaure Titanlösung durch Schwefelsäure. Eisenoxyd und Kali bleiben in der Flüssigkeit. — Weifs; röthet stark feuchtes Lackmuspapier. Wird durch Glühen zu reinem Titanoxyd. Zieht nach dem Trocknen schnell Feuchtigkeit an. Löst sich in überschüssiger Schwefelsäure, so wie in überschüssiger salzsaurer Titanlösung. H. Rose.

	H. Rose.	
Titanoxyd	76,83	bis 76,50
Schwefelsäure	7,78	7,56
Wasser	15,39	15,94
	100,00	100,00

Löst man dieses Salz in überschüssiger Schwefelsäure und verdünnt diese Lösung mit Wasser oder Weingeist, so fällt wieder ein ähnliches

Salz nieder, von veränderlichem Bestandtheilverhältnisse (bei einem Versuche 73,55 Titanoxyd, 9,68 Schwefelsäure und 16,77 Wasser haltend), vielleicht ein Gemisch von a und b. H. Rose.

b. *Saureres.* — 1. Man digerirt das feingepulverte, wenn schon geglühte, Titanoxyd mit einem Gemisch aus 1 Th. Vitriolöl und ½ Wasser, bis alles Wasser verjagt ist, erhitzt dann, jedoch nicht bis zum Glühen, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und löst den Rückstand in wenig Wasser. Berzelius. — 2. Man löst das Titanoxydhydrat, das basisch-schwefelsaure Titanoxyd oder das saure titansaure Kali (hier bildet sich zugleich schwefelsaures Kali) in nicht zu verdünnter Schwefelsäure, was langsam erfolgt. — Farblose Auflösung, aus welcher durch Verdünnen mit mehr Wasser, noch vollständiger, wenn zugleich erhitzt wird, und auch durch Weingeist, die Verbindung a, nur mit etwas gröfserem Säuregehalt, gefällt wird. H. Rose.

Titan und Chlor.

A. *Chlor-Titan.* — 1. Man leitet über in einer Glasröhre glühendes (in der Kalte keine Einwirkung) Titan, durch Chlorcalcium getrocknetes, Chlorgas. Das Chlortitan verdichtet sich im kälteren Theil der Röhre. George (*Ann. Phil.* 25, 18; auch *Schw.* 44, 48; auch *Pogg.* 3, 171). — 2. Man leitet trocknes Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Titansäure und Kohle. Hierzu lässt sich auch Rutilpulver anwenden, weil sich das flüssige Chlortitan vom zugleich gebildeten, fest bleibenden Chloreisen abgiefsen oder durch Destillation trennen lässt. Dumas (*J. Pharm.* 12, 300; auch *Pogg.* 7, 532; ferner *Ann. Chim. Phys.* 33, 386). Schon die Hitze der Argandschen Weingeistlampe reicht hin. Wöhler. — Um das Chlortitan vom überschüssigen Chlor zu befreien, wodurch es gelblich gefärbt erscheint, und die Eigenschaft erhält, nach dem Verdünnen mit Wasser Pflanzenfarben zu zerstören, schüttelt man es mit kleinen Mengen Quecksilber, und destillirt es 2 bis 3mal in kleinen Retorten, die etwas Quecksilber enthalten. Dumas. H. Rose rectificirt es 4 bis 5mal über Quecksilber oder Kalium.

Wasserhelle beträchtlich schwere Flüssigkeit. Siedet bei 0,763 Meter Barometerstand bei 135°, und liefert einen Dampf von 6,836 spec. Gew. Dumas. Riecht stechend sauer, und verbreitet an der Luft starke weifse Nebel.

			H. Rose.		Maafs.	spec. Gew.
Ti	24	25,32	25,54	Titandampf?	1	1,6632
2 Cl	70,8	74,68	74,46	Chlorgas	2	4,9086
$TiCl^2$	94,8	100,00	100,00	Chlortitandampf	1	6,5718

Wird bei seinem Siedpuncte nicht durch Kalium zersetzt; leitet man aber seinen Dampf über erhitztes Kalium oder Natrium, so erfolgt die Reduction des Titans unter solcher Feuerentwicklung, dass die Röhre am Zersetzungsorte schmilzt. H. Rose.

Salzsaures Titanoxyd. — 1. Man versetzt Chlortitan mit Wasser. Die Verbindung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. — 2. Man löst Titanoxydhydrat (auch das durch Kochen gefällte) oder saures titansaures Kali (wobei sich etwas salzsaures Kali erzeugt) in concentrirter Salzsäure. — Nach 1, bei Anwendung von sehr wenig Wasser, als festes Salz darstellbar, George, nach 2 als gelbe Flüssigkeit, welche durch behutsames Abdampfen von dem Ueberschusse der Säure befreit werden kann. Zur Trockne abgedampft, lässt die Auflösung einen Rückstand, der nach Chevreul beim Wiederauflösen in Wasser viel Titanoxyd lässt, das nicht mehr in Salzsäure löslich ist. Bei weiterem Erhitzen verliert das Oxyd sämmtliche Salzsäure. Die salzsaure Auflösung des Titanoxyds, mit 3 Maafsen Wasser verdünnt, lässt schon unter der Siedhitze *basisch-salzsaures Titanoxyd* fallen; dessgleichen bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Monaten. Chevreul.

B. *Chlortitan-Phosphorwasserstoff.* — Man leitet bei abgehaltener Luft durch Chlorcalcium getrocknetes, leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas zu gereinigtem Chlortitan. Dieses verwandelt sich durch Aufnahme des Gases zuerst in einen schmierigen gelben Körper, dann bei völliger Sättigung, wozu viel Gas nöthig ist, in einen festen braunen, der an der Luft raucht.. Es entwickelt sich hierbei keine Salzsäure. — Die braune Verbindung, bei abgehaltener Luft erhitzt, entwickelt salzsaures und etwas Phosphorwasserstoffgas (letzteres besonders, wenn sie möglichst damit gesättigt worden war), sublimirt sich als ein citrongelber Körper (sogleich unter C zu beschreiben), dem etwas freier Phosphor beigemengt ist, und lässt etwas Titan als kupferrothen Ueberzug. Wegen Luft und Feuchtigkeit bleibt auch etwas Titanoxyd zurück, durch metallisches Titan geschwärzt. — Die braune Verbindung entwickelt unter Brausen ihr Phosphorwasserstoffgas in Berührung mit Wasser, wässriger Salzsäure und wässrigem, ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak oder Kali. Wasser und Salzsäure bilden hierbei eine Lösung von salzsaurem Titanoxyd, die Alkalien fällen Titanoxyd. Die Verbindung möge mit leicht oder mit schwer entzündlichem Phosphorwasserstoffgas dargestellt sein, so ist das durch die genannten Stoffe entwickelte Gas schwer entzündliches, mit Ausnahme des ätzenden Ammoniaks, welches jedesmal leicht entzündliches Gas entwickelt. Daher lässt sich schwer entzündliches Gas in leicht entzündliches verwandeln, wenn man es an Chlortitan bindet, und durch wässriges Ammoniak austreibt, und leicht entzündliches in schwer entzündliches, wenn man es durch Wasser u. s. w. austreibt. Ammoniakgas, als stärkere Basis, treibt schon in der Kälte das Phosphorwasserstoffgas aus der braunen Verbindung, und verwandelt sie wenigstens gröfstentheils in Chlortitan-Ammoniak. H. Rose.

C. *Chlortitan-Hydrochlor-Phosphorwasserstoff.* — Der durch Erhitzen von B sublimirte citrongelbe Körper. — Derselbe zeigt bei der Sublimation, so wie bei der Behandlung mit Wasser, Salzsäure und Alkalien dieselben Erscheinungen, wie B, hat aber eine andere Zusammensetzung. H. Rose.

			H. Rose.
PH^3	34,4	9,69	
HCl	36,2	10,19	
3 Ti	72	20,29	20,47
6 Cl	212,4	59,83	68,38
$PH^3,HCl+3TiCl^2$	355	100,00	

Die von Rose gefundenen 68,38 Chlor gehören dem Chlortitan und dem Hydrochlor zugleich an.

D. *Chlorschwefel-Chlortitan.* — 1. Das Gemisch von Chlortitan und Chlorschwefel liefert in der Kälte schöne grofse gelbe Krystalle. — 2. Man leitet Chlorgas über Schwefeltitan. Es zerfliefst zuerst zu einer gelben Flüssigkeit, welche wohl eine Verbindung des Chlortitans mit Chlorschwefel ist, die weniger als 2 At. Schwefel hält. Diese erstarrt bei Aufnahme von mehr Chlor zu einem undeutlich krystallischen hellgelben Körper, bei gelinder Wärme schmelzend, beim Erkalten wieder krystallisch erstarrend, bei schwachem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, und an der Luft starke weifse Nebel erregend. Hält 1 At. $TiCl^2$, nach veränderlichen Verhältnissen mit weniger als 1 At. SCl^2 verbunden.

TiS^2 sollte bei der Zersetzung durch Chlor 1 At. Chlortitan auf 2 At. Chlorschwefel liefern: doch scheint der gröfsere Theil des letzteren mit dem Chlorgas zu verdampfen. So fand auch Rose, dass die Verbindung bei mäfsigem Erwärmen Chlorschwefel verdunsten lässt, während der Rückstand doch noch fest bleibt. Die 4 von Rose untersuchten Proben waren zu verschiedenen Zeiten bereitet. Die Probe c war mehrmals in einem Strom von Chlorgas sublimirt worden, wodurch mehr Chlorschwefel verflüchtigt wurde.

	a	b	c	d
Ti	15,58	17,73	20,87	19,56
S	9,08	6,23	3,70	4,08
Cl	75,34	76,31	75,58	77,31
	100,00	100,27	100,15	100,95

Die Verbindung zerfliefst schnell an der Luft, und ihre Lösung in Wasser hält Titanoxyd, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. Sie löst sich in verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe vollständig zu einer Flüssigkeit, welche Titanoxyd, Salzsäure und Schwefelsäure, und keine unterschweflige Säure hält. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in eine dicke weifse Masse verwandelt, die sich in Wasser völlig löst. H. Rose.

Titan und Fluor.

A. *Fluor-Titan* und *zweifach-flussaures Titanoxyd.* — Destillirt man Titanoxyd mit Flussspath und Vitriolöl aus einer bleiernen Retorte, so erscheinen, ohne alle Gasentwicklung, bei längerem Erhitzen einige ölartige gelbe Tropfen (Fluortitan?), die durch Wasser unter Fällung von Titanoxyd [oder von B?] zersetzt werden. Bei Anwendung einer Glasretorte geht ein mit Fluortitan gemengtes Fluorsiliciumgas über. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 32).

Durch Abdampfen des dreifach-flusssauren Titanoxyds bei gelinder Wärme erhält man einen Syrup, aus welchem Krystalle von 2fach-flusssaurem Titanoxyd anschiefsen. Diese zerfallen mit Wasser in sich lösendes 3fach-flusssaures Titanoxyd, C, und in niederfallendes basisches Salz, B. BERZELIUS.

Das Fluortitan geht Verbindungen mit anderen Fluormetallen ein zu *Fluor-Titanmetallen*, die sich im gewässerten Zustande auch als *flusssaure Titanoxyd-Doppelsalze* betrachten lassen. Man erhält sie durch Auflösen von andern Salzbasen in dreifach-flusssaurem Titanoxyd, und Abdampfen. Sie enthalten 1 At. Zweifach-Fluortitan auf 1 At. eines andern Fluormetalls. BERZELIUS. Die Kaliumverbindung ist z. B. KF,TiF^2 und lässt sich im gewässerten Zustande betrachten als $KO,HF + TiO^2,2HF$. Die Fluor-Titanmetalle werden durch Glühen nicht zersetzt.

B. *Fluortitan-Titanoxyd.* — Das bei der Zersetzung des krystallisirten zweifach-flusssauren Titanoxyds durch Wasser niederfallende weifse Pulver. Verliert beim Glühen nicht sein Fluor; dieses lässt sich blofs entfernen, wenn man in den glühenden Tiegel kohlensaures Ammoniak wirft. BERZELIUS.

C. *Dreifach-flusssaures Titanoxyd.* — *Titanfluorwasserstoffsäure.* — Entspricht der dreifach-flusssauren Kieselerde oder Kieselflusssäure. $TiF^3 + HF$ oder $TiO^2 + 3HF$. Nur in wassriger Gestalt bekannt. Bildet sich bei der Zersetzung des krystallisirten zweifach-flusssauren Titanoxyds durch Wasser, oder bei der Auflösung des Titans in einem erwärmten Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure, oder des Titanoxyds in wässriger Flusssäure, welches beim Uebergiefsen damit warm wird, und sich bei längerer Digestion völlig löst. BERZELIUS (*Pogg.* 4, 1).

Warwikit. — Xsystem 2 und 2gliedrig. *Fig.* 61, Kante zwischen u' und u abgestumpft (m-Fläche); u' : u = 93 bis 94°. Spaltbar nach t. Spec Gew. 3,0 bis 3,14. Braun ins Schwarze; an dünnen Kanten röthlichbraun durchscheinend. Hält 64,71 Titan, 7,14 Eisen, 0,80 Yttrium, 27,33 Fluor (nebst einer Spur Alumium). SHEPARD (*Sill. amer. J.* 34, 313; 36, 85). Hiernach müsste das Mineral Ti^3F enthalten. — Nicht zu verwechseln mit dem *Warwicit*, s. Mangan.

Titan und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Titanoxyd.* — Durch Auflösen des Titanoxydhydrats oder sauren titansauren Kalis in Salpetersäure.

B. *Titansaures Ammoniak?* — Fügt man zu der aus Titanoxydhydrat und Wasser bestehenden Milch Ammoniak, so bilden sich zusammenhängende, gut auf dem Filter auszuwaschende Flocken. H. Rose.

C. *Kohlensaures Titanoxyd-Ammoniak.* — Tröpfelt man eine saure Titanlösung in sehr überschüssiges wassriges kohlensaures Ammoniak, so löst sich der entstehende Niederschlag darin auf; beim Kochen der Lösung fällt das Titanoxyd nieder. Berzelius.

D. *Chlortitan-Ammoniak.* — Durch Kalihydrat getrocknetes Ammoniakgas, über Chlortitan geleitet, wird von ihm rasch, unter heftiger Wärmeentwicklung verschluckt. Man muss jedoch unter längerem Durchleiten von Ammoniakgas die Masse öfters umrühren, wenn sich alles Chlortitan, welches durch die neue Verbindung zum Theil gedeckt wird, mit Ammoniak sättigen soll. Schnell in trocknen gut verschlossenen Flaschen aufzuhewahren. Zeigt die Verbindung, wenn man die Flasche nach einiger Zeit öffnet, noch Ammoniakgeruch, so ist sie mit Ammoniak gesättigt; im entgegengesetzten Falle stöfst sie weifse Nebel aus, und ist nochmals mit Ammoniak zu behandeln. — Braunrothes Pulver. H. Rose. (Blassgelb, Persoz).

			H. Rose.	Persoz.
$2 NH^3$	34	26,40	25,08	34,14
Ti	24	18,63	19,22	65,86
2 Cl	70,8	54,97	55,70	
$2 NH^3,TiCl^2$	128,8	100,00	100,00	100,00

Nach Persoz's Analyse ist es $3 NH^3,TiCl^2$.

Die Verbindung, in einer Glasröhre erhitzt, entwickelt anfangs etwas Ammoniakgas (wenn sie völlig mit Ammoniak gesättigt war), hierauf etwas Salmiak, dann viel salzsaures Gas und ohne Zweifel auch Stickgas und liefert unter Rücklassung metallischen Titans ein gelbweifses Sublimat, welches eine Verbindung von Fluortitan mit flusssaurem Ammoniak, und durch anhängende Salzsäure sauer ist. Ist die Verbindung an der Luft durch Anziehen von Wasser weifs geworden, so lässt sie beim Erhitzen in der Glasröhre, statt des metallischen Titans, Titansäure und gibt ein Sublimat von Salmiak. — Die trockne Verbindung wird durch erhitztes Kalium oder Natrium unter heftiger Feuerentwicklung zersetzt (II, 432). — Sie zieht begierig Feuchtigkeit an, wird weifs, und zerfliefst in sehr feuchter Luft, und liefert mit Wasser eine nicht ganz klare Lösung. $2 NH^3,TiCl^2$ sollte mit 2 HO bilden: $2(NH^3,HCl) + TiO^2$, und es sollte also Salmiak gelöst werden und alles Titanoxyd niederfallen. Dass letzteres sich nur dem kleinsten Theile nach ausscheidet, und selbst bei Zusatz von Ammoniak nicht vollständig, so wie der Umstand, dass

Zweifach-Chlorplatin aus der Lösung nur ungefähr die Hälfte des Ammoniaks fällt, deutet darauf hin, dass sich das Chlortitan-Ammoniak gröfstentheils als solches in Wasser löst, nicht als Salmiak und Titanoxyd. H. Rose.

E. *Chlortitan-Salmiak* oder *Chlor-Titanammonium*. — Das gelbweifse Sublimat, welches man beim Erhitzen von D in einer Glasröhre erhält. Zeigt bei einer neuen Sublimation ähnliche Zersetzungen, wie D. Löst sich ohne Trübung in Wasser. Scheint, je nach seiner Bereitung, besonders je nachdem es verschieden oft sublimirt wurde, auf 1 At. Chlortitan bald 1½, bald 3 At. Salmiak zu enthalten. H. Rose.

			H. Rose.				H. Rose.
3 NH^4	54	15,44		3 NH^4	54	21,18	
2 Ti	48	13,72	13,68	Ti	24	9,41	9,30
7 Cl	247,8	70,84	69,68	5 Cl	177	69,41	68,34
$3NH^4Cl,2TiCl^2$	349,8	100,00		$3NH^4Cl,TiCl^2$	255	100,00	

F. *Fluortitan-flusssaures Ammoniak* oder *Fluor-Titan-Ammonium*. — a. *Zu gleichen Atomen*. — NH^4F, TiF^2. — Man setzt zu 3fach-flusssaurem Titanoxyd Ammoniak, bis das niederfallende Titanoxyd sich nicht wieder lösen will, und dampft ab. — Glänzende Schuppen. — Gibt in einem Destillirapparat von Platin noch lange vor dem Glühen, ohne zu schmelzen, ein Sublimat von flusssaurem Ammoniak und lasst b.

b. *Mit überschüssigem Fluortitan*. Wahrscheinlich $NH^4F,2TiF^2$. — Schmilzt bei anfangendem Glühen und sublimirt sich unverändert in nicht krystallischen, in Wasser löslichen, sauer und herb schmeckenden Flocken. Aus der Lösung schlägt erst ein grofser Ueberschuss von Kali das Titanoxyd nieder, und alsdann riecht die Flüssigkeit sogleich nach Ammoniak. Berzelius.

Titan und Kalium.

A. *Titansaures Kali*. — a. *Mit überschüssigem Kali*. — Titanoxydhydrat, so wie das titansaure Kali b und c, lösen sich in überschüssigem wässrigen Kali ein wenig auf. Vauquelin, Rose. Der beim Eintröpfeln von salzsaurem Titanoxyd in überschüssiges Kali entstehende Niederschlag löst sich darin auf; verdünnte Schwefelsäure bewirkt Fallung. Wöhler.

b. *Einfach*. — Beim Schmelzen mit überschüssigem kohlensauren Kali scheint 1 At. Titansäure 1 At. Kohlensäure auszutreiben; es bilden sich 2 geschmolzene Lagen; die obere ist das überschüssige, unzersetzt gebliebene kohlensaure Kali, welches nur eine Spur Titansäure hält; die untere ist einfach-titansaures Kali. Unterbricht man die Schmelzung vor beendigter Einwirkung, so durchbricht die sich noch im Innern

entwickelnde Kohlensäure mit Krachen die erhärtende Oberfläche und macht sie höckerig. Aus wässrigem kohlensauren Kali treibt die Titansäure die Kohlensäure nicht aus. H. ROSE. Beim Schmelzen der Titansäure mit Kalihydrat bildet sich dieselbe Verbindung, wie beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali. Beim Kochen von Titansäure mit wässrigem Kali bildet sich nach VAUQUELIN eine weifse aufgequollene Verbindung, welche entweder b, oder c, im gewässerten Zustande sein möchte.

Das einfach-titansaure Kali ist eine gelbliche faserige Masse, leichter schmelzbar, als kohlensaures Kali. Titansäure, im richtigen Verhältnisse mit kohlensaurem Kali vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen, gibt eine klare gelbe Kugel, die beim Erkalten zu einem dunkelgrauen Glase krystallisirt, und dabei wieder glühend wird. BERZELIUS (*Lehrbuch*). — Das Salz zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in sich auflösendes Salz a, und in zurückbleibendes gewässertes saures titansaures Kali.

c. *Saures.* — Wird durch Zersetzung von b mittelst Wassers und Auswaschen, bis das Wasser milchig durchzulaufen anfängt, im gewässerten Zustande erhalten. Zartes, weifses Pulver, welches sich, gleich dem Titanoxydhydrat, sehr zart in Wasser vertheilt, und so durchs Filter geht. Nach dem Glühen hält es 17,33 bis 18,01 Kali auf 82,67 bis 81,99 Titansäure. H. ROSE.

d. *Uebersaures* — Man behandelt c mit concentrirter Salzsäure, übersättigt das Gemisch mit Ammoniak und filtrirt. Der Niederschlag hält nach dem Glühen 8,7 Kali auf 91,3 Titansäure. H. ROSE.

B. *Kohlensaures Titanoxyd-Kali.* — Wie kohlensaures Titanoxyd-Ammoniak, nur wird das Oxyd nicht beim Kochen der Flüssigkeit für sich, sondern beim Kochen mit Salmiak gefällt. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

C. *Schwefelsaures Titanoxyd-Kali.* — Titanoxyd löst sich in schmelzendem 2fach schwefelsauren Kali zu einem klaren Glase auf. Wasser macht das Glas milchweifs, und scheidet das meiste Titanoxyd ab; das in die Lösung übergegangene lässt sich durch Ammoniak fällen. WÖHLER (*Pogg.* 7, 423).

D. *Fluor-Titankalium* und *flusssaures Titanoxyd-Kali.* — Man fügt Kali zu 3fach-flusssaurem Titanoxyd, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt. Beim Erkalten schiefsen, der Boraxsäure ähnliche, Schuppen an, welche beim Trocknen milchweifs und seidenglänzend werden, beim Erhitzen ein wenig hygroskopisches Wasser nebst einer kleinen Menge Fluortitan verlieren, und in der Weifsglühhitze schmelzen, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden. Das Salz wird beim Erhitzen mit Kalium unter lebhaftem Feuer in Titan und in Fluorkalium zersetzt. Zweifach schwefelsaures Kali, damit zusammengeschmolzen, entwickelt nur einen geringen Theil des Fluortitans. Löst sich

leicht und unzersetzt in Wasser. Hält 38,7 Kali, 35,0 Titanoxyd und 26,3 hypoth. trockne Flussäure. Berzelius.

Titan und Natrium.

A. *Titansaures Natron.* — a. *Einfach.* — 100 Th. Titansäure, mit der 5 bis 12fachen Menge trocknem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen, entwickeln 46,18 bis 50,96 Th. Kohlensäure. H. Rose. [Da 1 At. TiO^2 = 40 und 1 At. CO^2 = 22 ist, so sollten (40 : 22 = 100 : 55) 100 Th. Titansäure 55 Th. Kohlensäure austreiben]. — Es bildet sich eine untere Schicht von einfach-titansaurem Natron, und eine obere, aus dem unzersetzt gebliebenen kohlensauren Natron bestehend. — Das einfach-titansaure Natron zerfällt, mit Wasser behandelt, in sich auflösendes Natron und in ungelöst bleibendes gewässertes saures titansaures Natron. H. Rose.. — Vor dem Löthrohre löst sich das Titanoxyd in kohlensaurem Natron unter Aufschäumen zu einem, in der Hitze dunkelgelben, in der Kälte grauweifsen, Glase auf, das nicht von der Kohle eingesogen wird, und welches, wenn das Verhältniss ein solches ist, dass gerade alles Titanoxyd gelöst wird, beim Abkühlen, wenn es aufgehört hat zu glühen, krystallisch gesteht und dabei so viel Feuer entwickelt, dass es wieder für einige Zeit lebhaft glühend wird. Berzelius.

b. *Saures.* — Durch Zersetzen von a mit Wasser, und Auswaschen, bis das Wasser milchig durchs Filter zu gehen anfängt. Weifse, sandartige Körnchen, 15,14 bis 15,30 Natron, 74,73 bis 75,47 Titansäure und 10,13 bis 9,23 Wasser haltend. H. Rose.

c. *Uebersaures.* — Man behandelt b zuerst mit concentrirter Salzsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt. Es bleibt eine Verbindung von 3,8 bis 3,44 Natron mit 96,2 bis 96,56 Titansäure. H. Rose.

B. *Kohlensaures Titanoxyd-Natron.* — Wie kohlensaures Titanoxyd-Kali.

C. Im Borax löst sich das Titanoxyd vor dem Löthrohre zu einem farblosen oder gelblichen Glase auf, welches bei gelindem stofsweifsen Blasen, so wie bei gröfserem Titangehalt auch ohne dies, beim Abkühlen milchweifs wird. Dasselbe wird in der Reductionsflamme bläulich purpurfarben. Bei grofsem Oxydgehalt und reducirender Behandlung auf der Kohle wird es in der Hitze dunkelgelb, in der Kälte schwarzblau, und dann durch gelindes stofsweises Blasen lichtblau und undurchsichtig. Sofern das gebildete Oxydul rothblau färbt und das übrige Oxyd weifs und undurchsichtig macht. Berzelius.

D. Das Glas, welches Titanoxyd mit Phosphorsalz in der äufseren Löthrohrflamme bildet, ist farblos oder gelblich; nach längerem reducirenden Blasen auf der Kohle (welche Reduction der Zusatz von etwas Zinn beschleunigt) er-

scheint es in der Hitze gelblich, beim Erkalten violettblau und bei sehr viel Oxyd so dunkelblau, dass es undurchsichtig wird, ohne dabei schmelzartig zu werden. Eisengehalt verwandelt die rothblaue Farbe in Roth. BERZELIUS.

E. *Fluor-Titan-Natrium* und *flusssaures Titanoxyd-Natron.* — Undeutliche Krystalle, eine Salzrinde bildend; viel leichter in Wasser löslich, als die Kaliumverbindung. BERZELIUS.

Titan und Calcium.

Der in Würfeln vorkommende *Perowskit* hält Titansäure und Kalk. G. ROSE.

Fluor-Titancalcium und *flusssaurer Titanoxyd-Kalk.* — Man löst kohlensauren Kalk in 3fach-flusssaurem Titanoxyd und dampft ab. — Säulenförmige Krystalle, welche sich in säurehaltigem Wasser unzersetzt lösen, dagegen in reinem Wasser in ein weifses Pulver, welches überschüssiges Fluorcalcium enthält, und in eine saure Auflösung zerfallen. BERZELIUS.

Titan und Magnium.

Fluor-Titan-Magnium und *flusssaure Titanoxyd-Bittererde.* — Schiefst beim freiwilligen Verdunsten in langen, bitterschmeckenden Nadeln an, welche durch reines Wasser zersetzt werden, und sich in Säure-haltendem vollständig lösen. BERZELIUS.

Titan und Zirkonium.

Titansaure Zirkonerde. — Fällt aus einem Gemisch von salzsaurer Zirkonerde und salzsaurem Titanoxyd bei Zusatz von schwefelsaurem Kali nieder. BERZELIUS.

Polymignyt. — Xsystem 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 61, vorzüglich mit m- und a-Flächen. Spec. Gew. 4,8. Härter als Feldspath. Vor dem Löthrohr nicht schmelzbar. Durch Vitriolöl zersetzbar. BERZELIUS.

Aeschynit. — Xsystem 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 67, nebst i-Flächen. u' : u = 127°; u : t = 116°, u : a = 169°; t : i = 143° ungefähr. Spec. Gew. 5,14. BROOKE. Entwickelt beim Erhitzen Wasser und Spuren von Flusssäure. Bläht sich vor dem Löthrohr auf, und schmilzt blofs an den Kanten zu schwarzer Schlacke. HARTWALL.

Polymignyt, nach BERZELIUS.		*Aeschynit*, nach HARTWALL.	
CaO	4,20	CaO	3,8
YO	11,50	ZrO	20,0
ZrO	14,14	Ce^2O^3	15,0
Ce^2O^3	5,00	Fe^2O^3	2,6
Mn^2O^3	2,70	TiO^2	56,0
Fe^2O^3	12,20	SnO^2	0,5
TiO^2	46,30		
KO, MgO, SiO^2, SnO^2	Spuren		
	96,04		97,9

Titan und Silicium.

A. *Titan-* und *kiesel-saures Kali.* — Bleibt zurück, wenn man Titanoxyd mit überschüssiger Kieselerde und überschüssigem kohlensauren Kali glüht, und mit Wasser das kohlensaure und kieselsaure Kali auszieht. Ist in noch feuchtem Zustande sehr leicht in concentrirter Salzsäure zu einer Flüssigkeit löslich, welche beim Verdünnen und Kochen mit einer, sich immer erneuernden, Haut bedeckt wird, und, in Wasser etwas lösliche, Flocken absetzt, und aus welcher Ammoniak ein Gemisch aus Kieselerde und Titanoxyd fällt, aus welchem, nach gelindem Trocknen, concentrirte Salzsäure das Titanoxyd auszieht. H. Rose.

B. *Titan-* und *kiesel-saurer Kalk.* — *Titanit, Sphen.* — Xsystem 2 u. 1gliedrig. Grundform: *Fig.* 81, mit vielen Abänderungen. u' : u = 133° 48'; p : Kante zwischen u' und u = 127° 39'. Spaltbar nach p und u. G. Rose. Spec. Gew. 3,5 bis 3,6. Härter als Apatit. Durchsichtig, verschieden gefärbt. Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten unter schwachem Anschwellen zu einem dunkeln Glase; löst sich ziemlich leicht in Borax zu einem klaren gelben Glase, in welchem sich die Titanfarbe (II, 450, C) nicht hervorbringen lässt; löst sich schwierig in Phosphorsalz, wobei das Ungelöste milchweifs wird; das erhaltene Glas zeigt in der innern Flamme die Titanfarbe, leichter bei Zusatz von Zinn. Gibt mit kohlensaurem Natron ein trübes Glas. Berzelius. Wird durch Salzsäure zersetzt, welche, aufgequollene, Titansäure-haltende Kieselerde ausscheidet, und den Kalk nebst einem Theil der Titansäure löst.

			Klaproth.	Cordier.
			Passau.	St. Gotthard.
3 CaO	84	32,68	33	32,2
3 SiO²	93	36,19	35	28
2 TiO²	80	31,13	33	33,3
CaO,3SiO²+2(CaO,TiO²)?	257	100,00	101	93,5

Mosandrit. — Hält vorzüglich Titansäure, Kieselsäure, Ceroxydul und Lanthanerde, neben Kali, Kalk, Bittererde und Wasser.

Fernere Verbindungen des Titans.

Die Verbindung mit Arsen, Blei, Kupfer und Silber gelang Vauquelin und Hecht nicht; eben so wenig die mit Zinn, Blei, Kupfer oder Silber Walchner. — Nach Berzelius (*Pogg.* 1, 221) wird das mit andern Metallen verbundene Titan durch Säuren oxydirt und gelöst, während es für sich denselben widersteht.

SIEBENZEHNTES CAPITEL.

TANTAL.

Hatchett. *Crell. Ann.* 1802, 1, 197; auch *Scher. J.* 9, 363; auch *Gilb.* 11, 120. — Ferner: *Crell. Ann.* 1802, 1, 257 u. 352.
Ekeberg. *Scher. J.* 9, 597; auch *Crell. Ann.* 1803, 1.
Wollaston. *Schw.* 1, 520; auch *Gilb.* 37, 98.
Gahn, Berzelius u. Eggertz. *Schw.* 16, 437.
Berzelius. *Pogg.* 4, 6.
Wöhler. *Pogg.* 48, 91; auch *Ann. Pharm.* 31, 120.

Columbium, Tantale, Colombium.

Geschichte. Von Hatchett 1801 als Columbium in einem amerikanischen, von Ekeberg 1802 als Tantalum in 2 schwedischen Fossilien entdeckt. Wollaston zeigte 1809 die Identität dieser beiden Metalle. Berzelius stellte 1824 das reine Tantal und viele bis dahin unbekannte Verbindungen desselben dar.

Vorkommen. Als Tantalsäure (selten als tantalige) in Verbindung mit verschiedenen Salzbasen im Tantalit, Ytterotantalit, Euxenit, Fergusonit, Pyrochlor und Uranotantal.

Darstellung und *Eigenschaften.* 1. Man erhitzt getrocknetes Fluor-Tantalkalium mit Kalium, und zieht das, unter Feuerentwicklung gebildete, Fluorkalium durch Wasser aus. — Schwarzes, schweres Pulver, welches unter dem Polirstahl eisengrau wird; leitet (vielleicht des pulverförmigen Zustandes wegen) die Elektricität gar nicht oder sehr schwach; sehr strengflüssig. Berzelius.

2. Beim Erhitzen von Tantalsäure im Kohlentiegel im Gebläsefeuer erzeugt sich tantalige Säure, welche mit einer dünnen, gelblichen, schwach metall-glänzenden Lage von metallischem Tantal überzogen ist; diese Lage leitet die Elektricität sehr gut und erhält beim Glätten mit Achat lebhaften Glanz und mehr eisengraue Farbe. Berzelius (*Lehrbuch*)

Children (*Schw.* 16, 365) erhielt, als er die Tantalsäure in den Kreis seiner mächtigen Volta'schen Säule brachte, röthlichgelbe, sehr spröde Körner.

Verbindungen des Tantals.

Tantal und Sauerstoff.

A. *Tantalige Säure.* TaO^2.

Tantaloxyd. — Findet sich als tantaligsaures Eisenoxydul im Tantalit von Kimito.

Darstellung. Man presst die geglühte Tantalsäure in die Spur eines Kohlentiegels, welche nur die Weite eines Fe-

derkiels hat, und glüht 1 Stunde lang im heftigsten Gebläsefeuer. Nur äufserlich erzeugt sich ein wenig metallisches Tantal.

Eigenschaften. Ungeschmolzene, porose, dunkelgraue Masse, von der Form der Spur, nur zusammengezogener, auf dem Wetzstein zu schleifen, und dann eine metallische, stahlgraue Farbe annehmend; das Glas ritzend, zu einem dunkelbraunen, nicht metallglänzenden Pulver zerreibbar, die Elektricität nicht leitend. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ. EKEBERG erhielt durch Weifsglühen des Tantaloxyds im Kohlentiegel eine mäfsig harte, schwarzgraue, etwas metallglänzende Masse, HATCHETT ein schwarzes Pulver.

			BERZELIUS.
Ta	185	92,04	92,02
2 O	16	7,96	7,98
TaO^2	201	100,00	100,00

(TaO = 1153,72 + 100 = 1253,72. BERZELIUS).

Geglühte Tantalsäure, mit Zink und wässriger Salzsäure in Berührung, reducirt sich nicht; Schwefelsäure-haltende wird, wenn sie zuvor getrocknet ist, blau, ohne sich zu lösen; wenn sie aber noch feucht ist, so löst sie sich erst zu einer schön blauen, dann zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (salzsaure tantalige Säure?), aus welcher Ammoniak dunkelbraune Flocken (vom Hydrat der tantaligen Säure?) fällt, die an der Luft wieder weifs werden. WÖHLER.

B. *Tantalsäure.* TaO^3.

Tantaloxyd, Tantalerde, Acide tantalique, Oxyde de Tantale.

Bildung. 1. Das nach (1) dargestellte Tantal entzündet sich an der Luft weit unter der Glühhitze und verglimmt mit grofser Lebhaftigkeit vollständig zu Tantalsäure. Es verwandelt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, unter Zersetzung des Wassers oder der Kohlensäure, in tantalsaures Kali. Es löst sich in wässriger Flusssäure unter Entwicklung von Wärme und von Wasserstoffgas auf; sehr schnell in einem Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure. Salpetersäure löst bei längerem Sieden nur eine Spur auf; eben so kochendes Vitriolöl, und seine Wirkung wird durch Zusatz von Salpetersäure nicht verstärkt. Salzsäure oder Salpetersäure für sich, und wässriges Kali wirken nicht ein. BERZELIUS.

2. Die tantalige Säure oxydirt sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; der besondere Geruch, den sie an feuchter Luft ausstöfst, rührt von etwas beigemischtem Mangan her; bis zum Rothglühen erhitzt, verglimmt sie, so lange man von aufsen Wärme zuführt, bis sie in grauweifse Tantalsäure verwandelt ist, wobei sie 3,5 bis 4,2 Proc. Sauerstoff aufnimmt. Mit Kali oder Salpeter geglüht, erzeugt sie tantalsaures Kali; in letzterem Falle unter schwachem Verpuffen. Sie wird durch Salzsäure, Salpetersäure,

Salpetersalzsäure, Flusssäure und ein Gemisch von Fluss- und Salpeter-Säure nicht verändert. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

Darstellung. 1. Der geschlämmte Tantalit wird mit 2 Th. Kalihydrat geschmolzen, die Masse wird in heifsem Wasser aufgelöst, und die filtrirte Auflösung mit Salz- oder Salpeter-Säure übersattigt, wo das Tantalsäurehydrat (jedoch nicht alles, BERZELIUS) in weifsen Flocken niederfällt, die man auswäscht. EKEBERG. — 2. Man glüht 1 Th. Tantalit mit 5 Th. einfach-kohlensaurem Kali und 2 Th. Borax, weicht die geschmolzene Masse mit Wasser auf, und übersättigt sie mit Salzsäure, wo das, mit Wasser auszuwaschende, Tantalsäurehydrat bleibt. WOLLASTON. — 3. Man erhitzt ein feines Gemenge von 1 Th. Tantalit und 6 bis 8 Th. zweifach-schwefelsaurem Kali im Platintiegel bis zum glühenden Fluss, bis Alles klar fliefst, und nichts Ungelöstes mehr auf dem Boden des Tiegels zu bemerken ist; kocht die nach dem Erkalten feingepulverte Masse wiederholt mit Wasser aus, bis dieses kein schwefelsaures Kali, Eisen und Mangan mehr aufnimmt; digerirt das ungelöst bleibende Tantalsäurehydrat, welchem Eisenoxyd, Zinnoxyd und Scheelsäure beigemischt ist, mit Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, welches letztere 2 Substanzen löst und das Eisenoxyd in Hydrothion-Eisenoxydul verwandelt; filtrirt, wäscht mit Wasser aus, welches etwas Zweifach-Hydrothion-Ammoniak enthält; kocht das Ausgewaschene mit concentrirter Salzsäure, bis sich seine grüne Farbe in Weifs verwandelt hat, giefst die Salzsäure ab und wäscht das Tantalsäurehydrat mit siedendem Wasser aus. BERZELIUS. — Das nach einer dieser Weisen erhaltene Hydrat lässt sich durch Glühen in reine Tantalsäure überführen. — Soll sie möglichst frei von Kieselerde sein, so muss man das Hydrat in wässriger Flusssäure lösen, das Filtrat mit Schwefelsäure mischen, abdampfen und so lange glühen, als Gewichtsverlust eintritt; alle Kieselerde entweicht als Fluorsiliciumgas. BERZELIUS

Eigenschaften. Weifses, unschmelzbares, feuerbeständiges, geschmack- und geruch-loses, Lackmus nicht röthendes Pulver; spec. Gewicht 6,5, EKEBERG. Wird bei jedesmaligem Glühen citrongelb. WÖHLER.

			BERZELIUS.
Ta	185	88,51	88,487
3 O	24	11,49	11,513
TaO^3	209	100,00	100,000

(Ta^2O^3 = 2 . 1153,72 + 3 . 100 = 2607,44. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch eine starke galvanische Batterie zu Metall. CHILDREN. — 2. Durch Weifsglühen mit Kohle theils zu Metall, theils zu tantaliger Säure; durch Hinwegleiten von Wasserstoffgas über in einer Röhre glühende Tantalsäure, jedoch unter höchst unbeträchtlichem Gewichtsverlust,

in ein graues (blauschwarzes, Wöhler) Oxyd, das beim Glühen an der Luft wieder weifs wird. Gahn, Berzelius u. Eggertz. Wohl Verbindung von Tantalsäure mit tantaliger. Wöhler. — Durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff in Schwefeltantal, Kohlenoxyd und freien Schwefel ($TaO^5 + 3 CS^2 = TaS^5 + 3 CO + 3 S$). — 4. Durch Erhitzen mit Flusssäure in Fluortantal.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Tantalsäurehydrat.* — Wird durch Fällen des in Wasser gelösten tantalsauren Kalis mittelst Salzsäure und Auswaschen des Niederschlags mit heifsem Wasser, bis dasselbe salzsäurefrei abläuft, erhalten. Schneeweifs, voluminos, röthet, im feuchten Zustande darauf gelegt, Lackmuspapier, und färbt sich mit Galläpfelaufguss orange. Gahn, Berzelius u. Eggertz.

			Gahn, Berz. u. Egg.
TaO^5	209	88,56	88,83 bis 89,5
3 HO	27	11,44	11,17 „ 10,5
$TaO^5,3HO$	236	100,00	100,00 „ 100,0

Entwickelt, in einer Retorte erhitzt, ein nicht saures Wasser, reine Säure lassend, Gahn, Berzelius u. Eggertz, wobei nach Berzelius bisweilen ein Erglimmen zu bemerken ist.

b. Mit Säuren. — Die geglühte Säure ist nach Berzelius auf nassem Wege in allen Säuren unauflöslich, wenn sie nicht zuvor wieder mit Kali oder 2fach-schwefelsaurem Kali geschmolzen ist. Das Hydrat löst sich reichlich in Flusssäure und Sauerkleesalz, wenig in Schwefel- und Salz-Säure, nicht oder höchst wenig in Salpeter-, Klee-, Wein-, Citronen-, Essig- und Bernstein-Säure und in Weinstein. Gahn, Berzelius u. Eggertz. — Diese Auflösungen sind farblos; einige derselben werden bei Zusatz von Wasser gefällt; einige werden mit concentrirter wässriger Phosphorsäure zu einer weifsen undurchsichtigen Gallerte. Kohlensaure und hydrothionsaure Alkalien schlagen aus ihnen, unter Freiwerden der Kohlen- oder Hydrothion-Säure, weifse Flocken von Tantalsäurehydrat nieder. Einfach-Cyaneisenkalium färbt die Auflösung der Tantalsäure in Sauerkleesalz gelb. — Galläpfelaufguss bewirkt, wenn die Säure nicht zu sehr vorschlägt, eine pomeranzengelbe Färbung der Flüssigkeit, und, in gröfserer Menge zugefügt, einen ebenso gefärbten Niederschlag. — Zink gibt einen weifsen.

c. Mit Salzbasen zu *tantalsauren Salzen.* — Die Tantalsäure hat gröfsere Affinität gegen die Salzbasen und zwar besonders gegen die fixen Alkalien, als gegen die Säuren. Sie bildet mit ihnen sowohl auf nassem, als auf trocknem Wege lösliche und unlösliche Verbindungen. Stärkere Sauren scheiden aus den tantalsauren Salzen Tantal-

säurehydrat als einen milchweifsen Niederschlag ab, welcher durch seine Unauflöslichkeit in Säuren und durch sein Unvermögen, Flüssen vor dem Löthrohre eine Farbe zu ertheilen, erkannt wird; Galläpfeltinctur fällt ihre wässrige Lösung pomeranzengelb, wenn das Alkali nicht zu sehr vorwaltet. Hydrothion-Kali und Einfach-Cyaneisenkalium veranlassen keinen Niederschlag.

Tantal und Boron.

Boraxsaure Tantalsäure. — Die Tantalsäure löst sich in schmelzender Boraxsäure zu einem farblosen Glase auf. Ekeberg.

Tantal und Phosphor.

Phosphortantal liefs sich bis jetzt nicht darstellen.

Phosphorsaure Tantalsäure. — a. Tantalsäure schmilzt mit der Phosphorsäure zu einem farblosen (bei Gegenwart von Scheelsäure blauen) Glase zusammen. Ekeberg.

b. Concentrirte wässrige Phosphorsäure, zu einer Auflösung der Tantalsäure in Schwefel- oder Salz-Säure gefügt, erzeugt eine weifse, undurchsichtige Gallerte. Thénard.

Tantal und Schwefel.

A. *Schwefel-Tantal.* — 1. Tantal, in Schwefeldampf erhitzt, entzündet sich beim anfangenden Glühen und verbrennt mit grofser Lebhaftigkeit zu Schwefeltantal. Berzelius. — 2. Man leitet Schwefelkohlenstoffdampf über weifsglühende Tantalsäure, wie bei der Bereitung des Schwefeltitans (II, 441) H. Rose (*Gilb.* 73, 139). — Es erzeugt sich kein Schwefeltantal beim Glühen des Tantals mit Schwefel, oder beim Glühen der Tantalsäure mit Schwefel oder Zinnober, oder in einem Strom von Hydrothiongas, Gahn, Berzelius u. Eggertz; auch durch Schwefelkalium auf trocknem oder nassem Wege wird die Tantalsäure nicht zersetzt. Berzelius.

Graue, feinkörnige, zart anzufühlende Masse, welche sich zu metallglänzenden, stahlgrauen, dem Graphit ähnlichen, die Elektricität leitenden Massen zusammenpressen lässt. Rose, Berzelius.

		Nach Berzelius.
Ta	185	79,40
3 S	48	20,60
TaS^3	233	100,00

Das Schwefeltantal verbrennt an der Luft beim anfangenden Glühen, indem der Sauerstoff den Schwefel austreibt, mit bläulicher Schwefelflamme zu Tantalsäure, welche etwas Schwefelsäure so fest zurückhält, dass sie fast nur durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak entfernt werden

kann. 100 Th. Schwefeltantal liefern 89,6 bis 89,743 Th. Tantalsäure. — Löst sich, mit Kalihydrat bei abgehaltener Luft geschmolzen, zu einem gelbrothen, an den Kanten mit grünblauer Farbe durchscheinenden Gemisch von tantalsaurem Kali und Schwefel-Tantalkalium auf, welches beim Hinzufügen von Wasser sogleich durch Wiedererzeugung des Schwefeltantals schwarz wird, und sämmtliches Kali im freien Zustande an das Wasser abtritt. Das hierbei niederfallende [gewässerte?] Schwefeltantal ist ein schwarzes, bei durchfallendem Lichte dunkelgrünblaues Pulver, welches sich, wenn die Luft nicht abgehalten wird, in wenigen Stunden zu weifser Tantalsäure oxydirt. — Leitet man in der Kälte Chlorgas über Schwefeltantal, so erhitzt es sich in 2 Stunden und verwandelt sich, jedoch ohne Feuerentwicklung, in Chlortantal und Chlorschwefel. Beim Erwärmen erfolgt die Zersetzung rascher. — Ein Gemisch von Fluss- und Salpeter-Säure löst das Schwefeltantal unter Rücklassung von Schwefel auf; kochende Salpetersalzsäure verwandelt es in Schwefelsäure und in, meist ungelöst bleibende, Tantalsäure. Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure, Salpetersäure und wässriges Kali wirken nicht ein. Berzelius.

B. *Schwefelsaure Tantalsäure.* — a. *Basisch.* — Wasser fällt aus der Lösung b Tantalsäure, die einen Theil der Schwefelsäure fest zurückhält, und ihn erst beim Glühen, besonders mit kohlensaurem Ammoniak, verliert. Dieselbe Verbindung bleibt beim Verbrennen des Schwefeltantals. Berzelius. Auch scheidet sie sich nach dem Schmelzen der Tantalsäure mit 2fach-schwefelsaurem Kali bei Zusatz von Wasser ab. Sie ist, in noch feuchtem Zustande, in Salzsäure und wässrigem Kali löslich. Wöhler.

b. *Saure.* — Das Tantalsäurehydrat löst sich sparsam in Vitriolöl. Wasser schlägt daraus die Verbindung a nieder. Berzelius.

Tantal und Chlor.

A. *Chlor-Tantal.* — $TaCl^3$. — Das erhitzte Tantal verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlorgas und bildet einen dunkelgelben Dampf, welcher sich zu einem gelbweifsen, nicht krystallischen Mehl verdichtet. Dasselbe erhält man, wenn man das Gemenge von Chlorschwefel und Chlortantal, welches bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefeltantal entsteht (s. oben), zur Verflüchtigung des Chlorschwefels, gelinde erwärmt. — Das Chlortantal zersetzt sich mit Wasser unter heftigem Zischen und Erhitzung in, sich abscheidende, durchscheinende Tantalsäure und in wässrige Salzsäure, die nur wenig Tantalsäure gelöst behält. Berzelius.

B. *Tantalsaures Dreifach-Chlortantal?* — Leitet man durch ein glühendes Gemenge von Tantalsäure und Kohle trocknes Chlorgas, so erhält man ein weifses, an der Luft schwach rauchendes Sublimat, welches sich beim Erhitzen in einen farblosen Dampf verwandelt, der sich zu einer seidenglänzenden concentrisch-faserigen Masse verdichtet. Bisweilen schmilzt das Sublimat beim Erhitzen theilweise, und gibt dann einen gelben Dampf, wie wenn es überschüssiges Chlortantal enthielte, wohl, wenn mehr Kohle angewandt wurde. — Durch Wasser wird die Verbindung unter Erhitzung und Abscheidung gallertartiger Salzsäure-haltender Tantalsäure zersetzt; mit Salzsaure dagen gibt sie eine klare Lösung. Wöhler.

C. *Salzsaure Tantalsäure.* — 1. Durch Kochen des Tautalsäurehydrats mit wässriger Salzsäure. — 2. Durch Versetzen des Chlortantals mit Wasser. — 3. Durch Auflösen von B in Salzsäure. — Die Auflösung wird nicht durch Wasser getrübt. Sie setzt beim Abdampfen die Tantalsäure im durchscheinenden Zustande ab. — Die nach (3) erhaltene Lösung trübt sich nicht beim Kochen, aufser wenn sie concentrirt ist, und klärt sich dann wieder bei Wasserzusatz; Schwefelsäure fällt aus ihr selbst in der Kälte fast alle Tantalsäure. Wöhler.

Die Schwefelsäure-haltende Tantalsäure (II, 458, a) löst sich in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht, und bei längerem Zusammenstellen reichlich. Diese Lösung, mit Wasser verdünnt, trübt sich beim Kochen und gibt einen weifsen Niederschlag von Schwefelsäure-haltender Tantalsäure. Auch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen aus der Lösung die Tantalsäure in Verbindung mit etwas Schwefelsäure fast vollständig, in Gestalt eines milchweifsen schweren Niederschlags; die Fällung erfolgt sogleich, wenn die Lösung heifs oder concentrirt, allmälig, wenn sie kalt und verdünnt ist. Wöhler.

Während das reine Chlortantal, durch Wasser zersetzt, die meiste Tantalsäure fallen lässt, so löst sich sein Gemisch mit Chlorschwefel (wie man es bei der Zersetzung des Schwefeltantals durch Chlor erhält) bis auf wenig abgeschiedenen Schwefel völlig in Wasser; diese Lösung trübt sich beim Erhitzen, und setzt beim Abdampfen gallertartige Tantalsäure ab. Berzelius. [Die aus dem Chlorschwefel entstehende Schwefelsäure veranlasst wohl dieses verschiedene Verhalten der Chlorverbindung].

Tantal und Fluor.

A. *Fluor-Tantal.* — Man dampft saure flusssaure Tantalsäure zur Trockne ab. — Weifse, undurchsichtige, nicht krystallische Masse, in der Glühhitze weder verdampfend, noch sich zersetzend. Zerfällt mit Wasser in sich anflösende saure flusssaure Tantalsäure und in ungelöst bleibende Tantalsäure, welche etwas Flusssäure zurückbehält. Vereinigt sich mit andern Fluormetallen zu *Fluor-Tantalmetallen,* welche feuerbeständig sind, aber eine Neigung haben, durch heifses Wasser in ein weifses niederfallendes Pulver, in welchem die Tantalsäure vorherrscht, und in eine mehr saure Auflösung zersetzt zu werden. Berzelius.

B. *Basisch flusssaure Tantalsäure.* — a. Geglühte Tantalsäure zerfällt in wässriger Flusssäure, ohne sich darin zu lösen, und nimmt etwas Flusssäure auf, welche sie beim Glühen wieder entwickelt. BERZELIUS. — b. Der Niederschlag, welchen Wasser mit Fluortantal erzeugt.

C. *Saure flusssaure Tantalsäure.* — *Tantalfluorwasserstoffsäure.* — Es scheint noch unentschieden, ob sie *vierfach-flusssaure Tantalsäure* ist = $TaO^3, 4HF$; oder, wenn man sich 3 HO entzogen denkt = TaF^3, HF, oder ob sie *fünffach-flusssaure Tantalsäure* ist = $TaO^3, 5HF$, oder: nach Abzug von 3 HO = $TaF^3, 2HF$. — Tantalsäurehydrat, nach Weise 3 (II, 455) bereitet, löst sich augenblicklich in wässriger Flusssäure. Noch unzersetzt gebliebener Tantalit und derjenige Theil der Tantalsäure, welcher zwar schon sein Eisenoxydul an das zweifach-schwefelsaure Kali abgetreten, aber sich noch nicht darin gelöst hatte, bleibt ungelöst zurück. — Die wasserhelle Lösung, erst freiwillig, dann bei 30° verdunstet, setzt neben, durch Verflüchtigung der überschüssigen Flusssäure am Rande der Schale entstehendem Fluortantal, Krystalle von saurer flusssaurer Tantalsäure ab. Die Krystalle verwandeln sich durch bloſses Verwittern an der Luft, wobei sie Flusssäure und Wasser verlieren, schneller beim Erwärmen, in Fluortantal. Im frischen Zustande sind sie unzersetzt in Wasser löslich. BERZELIUS.

Tantal und Stickstoff.

A. *Tantalsaures Ammoniak.* — Tantalsäurehydrat, mit wässrigem Ammoniak digerirt, bildet mit einem Theile desselben eine unlösliche, Lackmus nicht röthende, Verbindung, welche beim Erhitzen oder beim längeren Aussetzen an die Luft das Ammoniak wieder fahren lässt. Das Salz liefert mit Erdsalzen oder schweren Metallsalzen durch doppelte Affinität tantalsaure Erde oder tantalsaures schweres Metalloxyd. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ. — Fällt man die Lösung der Schwefelsäure-haltenden Tantalsäure in Kali durch Salmiak, so erhält man einen Niederschlag von tantalsaurem Ammoniak, welcher, bei abgehaltener Luft geglüht, blauschwarze Tantalsäure lässt. WÖHLER.

B. In kohlensaurem Ammoniak ist die Tantalsäure sehr wenig löslich. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

C. *Fluortantal-flusssaures Ammoniak* oder *Fluor-Tantal-Ammonium.* — Ist nach BERZELIUS NH^4F, TaF^3. — Man versetzt saure flusssaure Tantalsäure mit Ammoniak, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen anfängt, und dampft ab. — Schuppige Krystalle. — Entwickelt beim Erhitzen im Platinapparat flusssaures Ammoniak mit einer Spur von Fluortantal als Sublimat, während Fluortantal zurückbleibt. Leicht, unter Absatz eines weiſsen Pulvers, in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit löslich, aus welcher beim Kochen noch mehr Pulver niederfällt. BERZELIUS.

Tantal und Kalium.

A. *Tantalsaures Kali.* — Die Tantalsäure lässt sich mit Kalihydrat zusammenschmelzen; sie treibt beim Schmelzen, nicht auf nassem Wege, aus dem kohlensauren Kali die Säure aus. BERZELIUS. Lässt man erkalten, bevor die Zersetzung beendigt ist, so zeigt sich dieselbe Durchbrechung der erstarrten Rinde, durch die sich aus dem Innern entwickelnde Kohlensäure, wie beim titansauren Kali (II, 448—449). H. ROSE. Das Tantalsäurehydrat ist in wässrigem Kali löslich. Auch die noch feuchte Schwefelsäure-haltende Tantalsäure löst sich sehr leicht und reichlich in wässrigem Kali. WÖHLER. — Die geschmolzene Verbindung ist bei überschüssiger Säure undurchsichtig, bei gröfserem Kaligehalt glasähnlich, und in diesem Falle völlig in reinem Wasser, aber in der Kälte nicht in solchem löslich, welches kohlensaures Kali hält. Schmelzt man daher Tantalsäure mit überschüssigem kohlensauren Kali, so lässt sich zuerst das meiste unzersetzt gebliebene kohlensaure Kali durch kaltes Wasser ausziehen; der mit kaltem Wasser abgespülte Rückstand wird dann in kochendem gelöst und bei abgehaltener Luft abgedampft. Es bleibt ein nicht krystallischer Rückstand, von schwach metallischem unangenehmen Geschmacke. Aus seiner wässrigen Lösung schlagen alle Säuren, selbst die Kohlensäure der Luft, die Tantalsäure nieder. BERZELIUS. — Aus der Lösung der Schwefelsäure-haltenden Tantalsäure in wässrigem Kali fällt Salmiak die Tantalsäure, jedoch nicht vollständig, als tantalsaures Ammoniak. WÖHLER.

B. *Schwefelsaures Tantalsäure-Kali.* — Durch Schmelzen der Tantalsäure mit 2fach-schwefelsaurem Kali. Die Verbindung wird durch Wasser zersetzt, welches Tantalsäurehydrat ungelöst lässt. BERZELIUS.

C. *Fluor-Tantalkalium.* — a. *Mit geringerem Tantalgehalt.* Man versetzt die saure flusssaure Tantalsäure in der Wärme so lange mit Kali, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt; oder man erwärmt wässriges 2fach-flusssaures Kali mit Tantalsäure, wobei einfach-flusssaures Kali in der Flüssigkeit bleibt. Beim Erkalten schiefst die Verbindung in wasserfreien Schuppen an.

			Oder:			BERZELIUS.
2 K	78,4	21,97	2 KO	94,4	26,45	23,54
Ta	185	51,83	TaO^3	209	58,56	56,99
5 F	93,5	26,20	5 (F—O)	53,5	14,99	*)
	356,9	100,00		356,9	100,00	

*) Der 19,47 betragende Verlust bestand nach BERZELIUS nicht blofs in Flusssäure, sondern zugleich in etwas Kieselerde.

Die Verbindung zersetzt sich nicht beim Weifsglühen in Platingefäfsen, selbst nicht beim Glühen mit entwässertem 2fach-schwefelsauren Kali, von welchem blofs die überschüssige Schwefelsäure verflüchtigt wird. Entwickelt mit

Wasser-haltender Schwefelsäure Flusssäure. Wird durch Kalium unter Feuerentwicklung in Tantal und in Fluorkalium zersetzt. Löst sich wenig, aber vollständig in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, ein weifses Pulver absetzend, welches reicher an Tantal ist, als das aufgelöst bleibende.

b. *Mit gröfserem Tantalgehalt.* — 1. Man fügt zu der warmen Auflösung von a, noch ehe es angeschossen ist, Flusssäure; diese nimmt ⅓ des Kalis hinweg, 2fach-flusssaures Kali bildend. — 2. Man übersättigt, in kochendem Wasser gelöstes, tantalsaures Kali mit Flusssäure. — Schiefst beim Erkalten in feinen und kurzen, wasserfreien Nadeln an. — Gibt bei der Analyse 63 Proc. Tantalsäure; enthält wahrscheinlich 3 At. Kalium, 2 Tantal und 9 Fluor. —. Verhält sich in der Glühhitze für sich und mit 2fach-schwefelsaurem Kali, so wie gegen Schwefelsäure, gleich a. — Ebenfalls schwierig in Wasser löslich. Berzelius.

Tantal und Natrium.

A. *Tantalsaures Natron.* — Durch Zusammenschmelzen der Tantalsäure mit Natronhydrat oder kohlensaurem Natron. Nur in heifsem Wasser löslich, beim Erkalten wieder gröfstentheils zu Boden fallend. — Vor dem Löthrohre treibt die Tantalsäure aus dem kohlensauren Natron die Kohlensäure unter Brausen aus; das gebildete tantalsaure Natron schmilzt nicht. Berzelius.

B. Mit Borax bildet die Tantalsäure ein farbloses Glas, welches beim stofsweisen gelinden Blasen trübe, und bei Ueberschuss von Tantalsäure nach dem Abkühlen schmelzweifs wird. Berzelius.

C. In Phosphorsalz löst sich die Tantalsäure sehr leicht und reichlich zu einem, auch beim Abkühlen klar bleibenden, farblosen Glase auf. Berzelius.

D. *Fluor-Tantalnatrium.* — Undeutliche, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Berzelius.

Tantal und Baryum.

Tantalsaurer Baryt. — Tantalsäurehydrat, mit wässrigem salzsauren Baryt, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, digerirt, nimmt auf 209 Th. (1 At.) Tantalsäure höchstens 83,6 Th. (wenig über 1 At.) Baryt auf, und verwandelt sich dadurch in ein weifses unlösliches Pulver. Gahn, Berzelius u. Eggertz.

Tantal und Calcium.

A. *Tantalsaurer Kalk.* — Unauflöslich. Berzelius.

B. *Flusssaurer Tantalsäure-Kalk.* — Die wässrige Lösung verliert beim Abdampfen Flusssäure und setzt eine schwerlösliche Verbindung ab, welche dieselben Bestandtheile in anderen Verhältnissen enthält. Berzelius.

Tantal und Magnium.

Flusssaure Tantalsäure-Bittererde. — Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen ebenfalls, eine schwer auflösliche Verbindung absetzend. Berzelius.

Tantal und Yttrium.

a. *Fergusonit.* — $6(YO;CeO;ThO),TaO^3$. Xsystem quadratisch. Spec. Gew. 5,8 bis 5,86. Braunschwarz, in dünnen Splittern durchscheinend. Entwickelt beim Erhitzen eine Spur Wasser, wird erst dunkel-, dann blass-gelb, ohne zu schmelzen. Löst sich langsam in Borax zu einem, so lange es heiſs ist, gelben Glase; dasselbe wird, wenn es gesättigt ist, durch stoſsweises Blasen trübe, und färbt sich schmutzig-gelbroth; löst sich langsam in Phosphorsalz, in der äuſsern Flamme zu einem gelben, in der innern zu einem farblosen, bei hinreichender Sättigung röthlichen Glase, welches dann beim Erkalten oder bei stoſsweisem Blasen leicht trübe wird. Wird durch kohlensaures Natron, ohne sich zu lösen, zersetzt, unter Rücklassung einer röthlichen Schlacke. Berzelius. Durch zweifach-schwefelsaures Kali zersetzbar.

	At.			Hartwall.
CeO	1	54	5,98	4,68
YO	10	400	44,33	41,91
ZrO	1	30,4	3,37	3,02
TaO^3	2	418	46,32	47,75
U^2O^3				0,95
Fe^2O^3				0,34
SnO^2				1,00
	1	902,4	100,00	99,65

b. *Ytterotantalit.* — α. *Braunschwarzer.* — $4(CaO;YO;UO;FeO),TaO^3$. — In dünnen Splittern mit blassgelber Farbe durchscheinend. Verknistert schwach vor dem Löthrohr, und färbt sich hellgelb, ohne zu schmelzen; gibt mit viel Borax ein gelbes klares Glas, mit weniger ein dunkelgelbbraunes; löst sich in mehr Phosphorsalz unter Abscheidung eines weissen Skeletts, welches nur sehr langsam verschwindet, zu einem in der Hitze gelben, nach dem Erkalten farblosen Glase; bei stärkerer Sättigung mit Ytterotantalit entsteht in der innern Flamme ein trübes Glas, in der Hitze blassgrün, nach dem Erkalten weiſs getrübt; löst sich nicht in kohlensaurem Natron. Hält 5,7 Proc. Wasser. Berzelius.

β. *Schwarzer.* — $3(CaO;YO;FeO),(TaO^3;WO^3)$. — Spec. Gew. 5,395. Ritzt Glas. Schwarz, metallglänzend, undurchsichtig, verknistert schwach vor dem Löthrohr und wird dunkelbraun, ohne zu schmelzen; gibt mit Borax ein klares farbloses oder gelbliches Glas, welches, wenn es weniger Yttrotantalit hält, bei stoſsweisem Blasen, wenn es mehr hält, auch ohne dieses undurchsichtig wird; löst sich langsam unter Ausscheidung eines sich schwierig lösenden Skeletts in Phosphorsalz zu einem farblosen oder gelblichen Glase, welches, wenn mehr Yttrotantalit gelöst ist, in der innern Flamme safranroth und endlich undurchsichtig wird; schwillt mit kohlensaurem Natron an und bleibt, nachdem sich dieses in die Kohle gezogen hat, als weiſse Masse. Hält 5 4 Proc. Wasser. Berzelius.

γ. *Gelber.* — Dieselbe Formel, wie bei b. — Spec. Gew. 5,882 EKEBERG Weicher als Glas. Braungelb, undurchsichtig. Verknistert schwach vor dem Löthrohr, wird hellgelb, ohne Schmelzung. Gibt mit Borax in der innern Flamme ein klares gelbes Glas, welches beim Abkühlen noch stärker gelb und beim stofsweisen Blasen milchweifs wird. Verhält sich gegen Phosphorsalz wie a, nur ist die in der innern Flamme gesättigte Perle lebhafter grün, und wird beim Erkalten blass rosenroth und stark getrübt, was von scheelsaurem Eisenoxydul herrührt. Hält 4,6 Proc. Wasser. BERZELIUS.

Alle 3 Arten des Ytterotantalits lösen sich nicht in wässrigen Säuren, werden aber durch schmelzendes 2fach-schwefelsaures Kali völlig zersetzt. Das in ihm enthaltene Wasser scheint nach BERZELIUS nicht wesentlich zu sein. Sie wurden im geglühten Zustande analysirt.

	Ytterotantalit α.				*Ytterotantalit β.*			
	At.			BERZELIUS.	At.			BERZELIUS.
CaO	11	308	3,18	3,26	4	112	7,48	6,25
YO	95	3800	39,27	38,52	9	360	24,03	20,25
UO	1	68	0,71	1,04	.	.	.	0,47
FeO	1	35,2	0,36	0,49	2	70,4	4,69	3,16
TaO^3	25	5225	54,00	51,82	4	836	55,79	57,00
WO^3	2	240	2,48	2,59	1	120	8,01	8,25
		9676,2	100,00	97,72		1498,4	100,00	95,38

Ytterotantalit γ, 2 verschiedene Proben 1 u 2.

	At.	1.		BERZELIUS.	At.	2.		BERZELIUS.
CaO	2	56	0,57	0,50	10	280	2,87	3,29
YO	75	3000	30,34	29,78	71	2840	29,13	29,90
UO	8	544	5,50	6,25	4	272	2,79	2,99
FeO	3	105,6	1,07	1,04	5	176	1,81	2,44
TaO^3	29	6061	61,30	60,12	29	6061	62,17	59,50
WO^3	1	120	1,22	1,04	1	120	1,23	1,25
		9886,6	100,00	98,73		9749	100,00	99,37

Die Scheelsäure bei α und γ, 1 fand BERZELIUS Zinnsäure-haltig. — Er erhielt bei seinen Analysen Uranoxyd und Eisenoxyd; sie sind aber auf Uranoxydul und Eisenoxydul berechnet. — Die Berechnungen stimmen mit den Analysen nicht genau, wohl wegen beigemengter fremdartiger Fossilien.

c. *Euxenit.* — Ungefähr: 4 (CaO; MgO; CeO; LaO; YO; UO), 1 TiO^2, 1 TaO^3, also Verhältniss der Basen zu den Säuren = 2 : 1. — Spec. Gew. 4,60. Braunschwarz, metallisch fettglänzend. Zeigt beim Erhitzen unter Wasserverlust Erglimmen. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; gibt mit Borax in der äufsern Flamme ein braungelbes Glas, welches, wenn genug Fossil gelöst ist, seine Farbe sowohl beim Erkalten, als in der innern Flamme behält, und welches durch stofsweises Blasen zu gelblichem Schmelz wird. Löst sich in Phosphorsalz in der äufsern Flamme zu einem gelben Glase, welches sich beim Erkalten entfärbt, oder, bei stärkerer Sättigung mit dem Fossile, beim Erkalten grün wird (Uran); nach der Behandlung in der innern Flamme wird die grüne Farbe dunkler und schmutziger (wegen Beimischung der violetten Titanfärbung). Löst sich nicht in Salzsäure und Salpetersalzsäure; wird durch schmelzendes 2fach-schwefelsaures Kali zersetzt. Hält ungefähr: 2,47 Kalk, 0,29 Bittererde, 2,18 Ceroxydul, 0,96 Lanthanoxyd, 25,09 Yttererde, 6,34 Uranoxydul, 7,94 Titansäure, 49,66 Tantalsäure, 3,97 Wasser (Verlust 1,10). TH. SCHEERER (*Pogg.* 50, 149).

Tantal und Thorium.

Pyrochlor. — Ungefähr: $2(2[CaO; CeO; YO; ThO; MnO; FeO], TaO^3) + NaF$. — Reguläres Oktaeder, ohne Blätterdurchgänge. Spec. Gew. 4,206 bis 4,326. Härter als Flussspath. Dunkelrothbraun; an dünnen Kanten mit brauner Farbe durchscheinend. Zeigt beim Erhitzen Erglimmen und entwickelt Flusssäure-haltendes Wasser. Wird vor dem Löthrohr hellbraungelb, und schmilzt sehr schwer zu schwarzer Schlacke. Gibt mit Borax in der äufsern Flamme ein klares rothgelbes Glas, welches beim stofsweisen Blasen leicht zu gelbem, und nach der Auflösung von viel Mineral zu weifsem Schmelz wird; gibt mit Borax in der innern Flamme ein dunkelrothes Glas, welches bei stofsweisem Blasen zu hellgraublauem Schmelz wird. Löst sich in Phosphorsalz unter schwachem Aufbrausen zu einem Glase, welches bei Anwendung der äufsern Flamme in der Hitze gelb, nach dem Erkalten grasgrün ist, und bei Anwendung der äufsern erst schmutzig-grün, dann violettroth wird. (So verhält sich der Pyrochlor von Fredrikswärn und Brevig; der von Miask zeigt keine Uranreaction). Durch längeres Erhitzen mit Vitriolöl zersetzbar. — Der von Miask hält: Kalk 10,98, Bittererde Spur, Ceroxyd (wohl als Oxydul im Fossil) nebst Thorerde 13,15, Yttererde 0,81, Manganoxydul 0,15, Eisenoxydul 1,29, Tantalsäure 67,38, Titansäure und Zinnsäure Spur, Wasser 1,16. Der von Brevig hält gegen 5 Proc. Uranoxyd und 7 Proc. Wasser. Wöhler (*Pogg.* 7, 417; 48, 83).

Tantal und Alumium.

Tantalsaure Alaunerde. — Nicht in Wasser löslich. Berzelius.

Fernere Verbindungen des Tantals.

Mit Mangan und mit Eisen.

ACHTZEHNTES CAPITEL.

SCHEEL.

SCHEELE. *Opusc.* 2, 119.
DE LUYART (Gebrüder). *Chemische Zergliederung des Wolframs* u. s. w. übersetzt von GREN. Halle, 1786.
KLAPROTH. Dessen *Beiträge* 3, 44.
VAUQUELIN u. HECHT. *Journ. des Mines* 19, 3.
RICHTER. *Ueber die neuern Gegenstände der Chemie* 1, 45; 10, 148.
BUCHOLZ. *Schw.* 3, 1.
BERZELIUS. *Schw.* 16, 476. — Ferner *Ann. Chim. Phys.* 17, 13. — Ferner *Pogg.* 4, 147; 8, 267.
WÖHLER. *Pogg.* 2, 345.
MALAGUTI. *Ann. Chim. Phys.* 60, 271; auch *J. pr. Chem.* 8, 179.
ANTHON. *J. pr. Chem.* 8, 399; 9, 6, 8 u. 337.

Synonyme. Tungsteinmetall, Wolframmetall, Wolfram, Tungstène, Scheelium, Wolframium.

Geschichte. SCHEELE entdeckte 1781 die Scheelsäure; die Brüder DE LUYART stellten daraus zuerst das Metall dar. BERZELIUS erforschte vorzüglich seine Verbindungen.

Vorkommen. Als Scheelsäure und in scheelsauren Salzen, wie im Tungstein, scheelsauren Bleioxyd und Wolfram (falls dieser nicht Scheelsuboxydul enthält), und in kleiner Menge im Ytterotantalit.

Darstellung. 1. Scheelsäure, mit Kohlenpulver gemengt, wird im verschlossenen Tiegel dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt, DE LUYART; oder scheelsaures Ammoniak wird im Kohlentiegel heftig geglüht. BUCHOLZ. Die Darstellung des Metalls in gröfsern Körnern gelingt selten. — 2. Man leitet über glühende Scheelsäure, welche Kali enthält, Wasserstoffgas, so lange dieses Sauerstoff entzieht, und kocht das reducirte Metall mit Kalilauge aus, welche das beigemengte scheelsaure Kali aufnimmt. WÖHLER. — 3. Eben so lässt sich reine Scheelsäure in stärkerer Glühhitze durch Wasserstoffgas reduciren. BERZELIUS. — 4. Auch auf der Kohle, unter kohlensaurem Natron, lässt sich die Scheelsäure durch die innere Löthrohrflamme leicht reduciren. BERZELIUS — 5. CHILDREN reducirte die Scheelsäure im Kreise seiner Volta'schen Säule. — 6. CLARKE erhielt aus der Scheelsäure vor dem Knallgasgebläse ein kupferfarbiges (?) Metall.

Eigenschaften. Das nach (1) dargestellte ist stahlgrau, ziemlich stark glänzend; von 17,22 ALLEN u. AIKEN, 17,4 BUCHOLZ, 17,6 DE LUYART spec. Gewicht; sehr hart, kaum von der Feile angreifbar; spröde; kaum im Essenfeuer

schmelzbar, schwieriger, als Mangan; nicht magnetisch. — Das nach (2) erhaltene ist ein zinnweifses, schweres Pulver; das nach (3 u. 4) ein stahlgraues, schweres Metallpulver; und das nach (5) dargestellte ist grauweifs, glänzend und sehr spröde.

Verbindungen des Scheels.

Scheel und Sauerstoff.

A. *Scheelsuboxydul. Braunes Scheeloxyd.* WO^2.

Darstellung. 1. Man leitet über, in einer Glasröhre schwach glühende, kalifreie Scheelsäure Wasserstoffgas. Berzelius. — 2. Man erhitzt Scheelsäure mit wenig, feingepulverter Kohle in einem bedeckten Tiegel bis zum Rothglühen. Bucholz, Wöhler. — 3. Man schmelzt ein, durch Abdampfen der gemischten wässrigen Lösungen erhaltenes, Gemisch von scheelsaurem Kali und überschüssigem Salmiak im irdenen Tiegel, bis aller Salmiak verjagt ist, zieht das Chlorkalium mit Wasser, und das unzersetzt gebliebene saure scheelsaure Kali durch Kochen mit verdünntem wässrigen Kali aus und wäscht mit Wasser. Wöhler. — 4. Man lässt verdünnte Salzsäure auf ein Gemenge von Scheelsäure und Zink wirken, und erneut Zink und Salzsäure, bis alle Scheelsäure in kupferrothe Blättchen verwandelt ist, wäscht dieselben bei abgehaltener Luft mit Wasser aus, und bewahrt sie unter Wasser auf. Wöhler. — 5. Man zersetzt Zweifachchlorscheel durch Wasser. Wöhler.

Eigenschaften. Nach (1 u. 2) erhalten, braunes Pulver, einen dunkelkupferrothen Strich gebend; nach (3) kohlenschwarzes Pulver, durch den Polirstahl grau und metallglänzend werdend; nach (4) dargestellt, erscheint es in kupferrothen, metallglänzenden Blättchen; nach (5) ist es violettbraun. Spec. Gew. 12,1109 Karsten.

Berechnung nach Berzelius.

W	96	85,7
2 O	16	14,3
WO^2	112	100,0

Zersetzungen. Durch stärkeres Glühen mit Wasserstoffgas (bei Gegenwart von etwas Kali schon in geringerer Hitze) in Metall und Wasser; durch Glühen mit trocknem kohlensauren Natron bei abgehaltener Luft in Metall und in scheelsaures Natron. Wöhler.

B. *Scheelsuboxyd. Blaues Scheeloxyd.*

Bildet sich bei Einwirkung verschiedener desoxydirender Stoffe auf Scheelsäure. — 1. Man glüht scheelsaures

Ammoniak im verschlossenen Tiegel. Hier bleibt nach MALAGUTI dem Scheelsuboxyd eine veränderliche Menge von Scheelsäure beigemengt. — 2. Man leitet über Scheelsäure, die in einem Glasrohr über der Weingeistlampe erhitzt wird, so lange Wasserstoffgas, als sich Wasser bildet. Die Scheelsäure verliert hierbei 3,054 Proc. Sauerstoff. MALAGUTI. Nach MALAGUTI entsteht bei dieser durch die Weingeistlampe hervorgebrachten schwachen Hitze niemals braunes Oxyd, so lange man auch Wasserstoffgas darüber leitet; diese Angabe steht mit der von BERZELIUS in Widerspruch. — 3. Kohlenoxydgas reducirt die Scheelsäure in der Glühhitze zu blauem Oxyd. GÖBEL, GM.

Schwärzlich indigblau, undurchsichtig.

Berechnung nach MALAGUTI.

2 W	192	82,76
5 O	40	17,24
$W^2O^5 = WO^2,WO^3$	232	100,00

C. *Scheelsäure.* WO^3.

Wolframsäure, Acide tungstique. — Findet sich natürlich.

Bildung. 1. Das Scheel oxydirt sich an der Luft nicht bei gewöhnlicher Temperatur; dagegen verbrennt es in der Glühhitze, und zwar, wenn es pulverig ist, wie Zunder, Scheelsäure erzeugend. Hierbei nehmen 100 Th. Metall 24 Th. Sauerstoff auf. DE LUYART. Salpetersäure und Salpetersalzsäure oxydiren das Scheel zu Scheelsäure. Wasser, Salzsäure und Schwefelsäure wirken nicht ein. DE LUYART. — 2. Das nach 1 bis 3 bereitete Scheelsuboxydul hält sich an der Luft in der Kälte unverändert, verbrennt aber beim Erhitzen, gleich Zunder, zu Scheelsäure, BERZELIUS, WÖHLER; das nach 4 bereitete oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft schnell, zuerst zu blauem Suboxyd, dann zu gelber Scheelsäure, WÖHLER; auch löst sich das Scheelsuboxydul in kochendem concentrirten Kali unter Wasserstoffgasentwicklung zu scheelsaurem Kali auf, BERZELIUS. — 3. Das Scheelsuboxyd ist in der Kälte luftbeständig, nimmt aber beim Glühen allmälig Sauerstoff auf (nach MALAGUTI 3,15 Proc.), wodurch sich seine blaue Farbe erst in Grün, dann in die gelbe Farbe der Scheelsäure verwandelt; in wässrigen Alkalien löst es sich, nachdem es sich zuvor unter Wasserzersetzung zu Scheelsäure oxydirt hat, sehr langsam auf. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man digerirt zartes Wolframpulver längere Zeit mit ziemlich starker Salzsäure unter öfterm Schütteln und öfterer Erneuerung derselben, und zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um den Rest des noch mit der Scheelsäure verbundenen Eisenoxyduls in Oxyd zu verwandeln und zu lösen, bis die Säure die Oxyde des Eisens und Mangans ausgezogen und das braune Pulver gröfsten-

theils in ein gelbes verwandelt hat, und schüttelt den wohl ausgewaschenen, ungelöst bleibenden Theil (aus Scheelsäure, unzersetztem Wolfram und Quarz bestehend) mit wässrigem Ammoniak, welches die bloſsgelegte Scheelsäure auflöst. Die beim Verdampfen der filtrirten Auflösung erhaltenen Krystalle scheelsauren Ammoniaks werden durch Glühen an der Luft in Scheelsäure verwandelt. — 2. RICHTER schmelzt 1 Th. Wolframpulver mit 4 Salpeter (BUCHOLZ mit 2 kohlensaurem Kali), löst die Masse in Wasser auf, schlägt aus dem Filtrate, welches scheelsaures Kali hält, durch Zusatz von salzsaurem Kalk scheelsauren Kalk nieder, und zersetzt diesen nach dem Auswaschen durch Salpetersäure, welche die Scheelsäure als ein, durch Waschen von salpetersaurem Kalk zu befreiendes Pulver ausscheidet. — Man muss den mit wenig Wasser angerührten scheelsauren Kalk in sehr überschüssige, kochende, mäſsig verdünnte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure tragen (auf 1 Th. Vitriolöl 3 Wasser), ¼ Stunde lang kochen und die Scheelsäure auswaschen, bis die Flüssigkeit anfängt trübe durchzulaufen. — Oder man kann die Lösung des scheelsauren Kalis kochend mit Salzsäure übersättigen, ¼ Stunde damit kochen, die gefällte Scheelsäure waschen, trocknen, in Ammoniak lösen und aus dem Filtrate durch Abdampfen Krystalle von scheelsaurem Ammoniak darstellen. ANTHON. — Eben so schmelzt L. MAYER (*Zeitschr. Phys. v. W.* 5, 221) 1 Th. Wolframpulver mit 1 Th. Salpeter und 2 Th. kohlensaurem Kali bis zum beinahe ruhigen Fluss, löst die ausgegossene und gepulverte Masse in möglichst wenig Wasser, decanthirt die Flüssigkeit vom Eisenoxyd, schüttelt sie mit ⅛ (der Flüssigkeit) 95procentigem Weingeist, wodurch Eisenoxyd und Manganoxyd (welches als Mangansäure gelöst war) gefällt wird, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, fällt die Scheelsäure durch überschüssige Salzsäure, kocht das milchweiſse Gemisch rasch über freiem Feuer, bis es gelb geworden ist, sammelt die Scheelsäure auf dem Filter, wäscht und trocknet. Bei zu langsam einwirkender Hitze bleibt das Gemisch weiſs, und man muss dann das gefällte weiſse Pulver auf dem Filter sammeln, nochmals in Kali lösen, und nach der Uebersättigung mit Salzsäure rasch der Siedhitze aussetzen. MAYER. Bloſs wenn man kleine Mengen auf diese Weise behandelt, wird die Scheelsäure gelb; gröſsere bleiben weiſs. WITTSTEIN. — Man muss das Gemenge von Wolfram, Salpeter und kohlensaurem Kali im Platin- oder irdenen Tiegel gegen 8 Stunden lang glühen, bis die dunkelgrüne Masse ruhig und dick flieſst, und bis eine Probe sich im Wasser mit dunkelgrüner Farbe in Wasser vertheilt, und das Unlösliche unter dem Glasstab nicht mehr kritzelt. Bei zu kurzem Schmelzen tritt nicht alle Scheelsäure ans Kali, und ein Theil geht verloren. Man gieſst die geschmolzene Masse aus, kocht sie mit der 8fachen Menge Wasser, dem, um das Mangan zu fällen, etwas Weingeist beigefügt ist, fällt das Filtrat durch Chlorcalcium, dessen Menge der des angewandten Wolframs gleich kommt, fügt dann so viel Salzsäure hinzu, dass die Flüssigkeit stark sauer wird, um den mit gefällten kohlensauren Kalk wieder zu lösen, wäscht den gefällten scheelsauren Kalk durch Decanthiren und Subsidiren, und kocht ihn mit stark überschüssiger Salzsäure ¼ bis ½ Stunde, bis sich das Gemisch nicht mehr dunkler gelb färbt, bringt die Scheelsäure aufs Filter, wäscht und trocknet.

War der scheelsaure Kalk durch Waschen nicht völlig vom Kali befreit, so wird die durch Salzsäure abgeschiedene Scheelsäure nicht gelb. Wittstein (*Repert.* 73, 82). — [Da dem Wolfram Quarz beigemengt zu sein pflegt, so kann die nach Weise 2 dargestellte Scheelsäure Kieselerde halten, wenn man nicht erstere durch Ammoniak auszieht, filtrirt und glüht]. — 3. Berzelius schmelzt 1 Th. Wolfram mit 2 kohlensaurem Kali, löst in Wasser auf, filtrirt, fällt durch Salpetersäure, digerirt den aus Scheelsäure, Salpetersäure, Kali und Kieselerde bestehenden Niederschlag mit Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, welches die Scheelsäure löst, filtrirt, schlägt durch Salpetersäure Schwefelscheel nieder, wäscht dieses, weil es in reinem Wasser löslich ist, mit solchem aus, welches etwas Salpetersäure enthält, trocknet es und verwandelt es durch gelindes Rösten in Scheelsaure. — 4. Wöhler kocht den, mit 2 Th. kohlensaurem Kali geschmolzenen, Wolfram mit Wasser, und versetzt das noch heifse Filtrat mit Salmiak, worauf beim Erkalten scheelsaures Ammoniak krystallisirt, welches man mit Salmiak-haltendem Wasser auswäscht (in welchem es sich weniger löst, als in reinem), und dann glüht; nur enthält die so erhaltene Scheelsäure etwas Kali. — 5. Daher ist es nach Wöhler besser, das alkalische Filtrat mit dem Salmiak abzudampfen, im hessischen Tiegel bis zur Verjagung des Salmiaks zu erhitzen, und das braune Suboxydul nach der Weise 3 (II, 467) darzustellen, welches sich durch Glühen an der Luft leicht in Scheelsäure verwandeln lässt. — 6. Auch kann man nach Wöhler 1 Th. Wolframpulver mit 2 Chlorcalcium im hessischen Tiegel 1 Stunde lang schmelzen, die ausgegossene und nach dem Erstarren gepulverte Masse mit Wasser auskochen, welches salzsauren Kalk, salzsaures Eisen und salzsaures Mangan aufnimmt, den ungelöst bleibenden scheelsauren Kalk mit concentrirter Salzsäure kochen, welche den Kalk entzieht, und die rückständige Scheelsäure nach dem Auswaschen in Ammoniak lösen, filtriren, abdampfen und glühen. — 7. Aus dem Tungstein kann man durch Salpetersäure unmittelbar die Scheelsäure ausscheiden.

Eigenschaften. Aus einem scheelsauren Salze durch Kochen mit Säuren abgeschieden: Citrongelbes zartes Pulver. Nach dem Glühen des scheelsauren Ammoniaks: Schwefelgelb, noch die Krystallgestalt des Ammoniaksalzes zeigend. Spec. Gew. 5,274 Herapath, 6,12 De Luyart, 7,1396 Karsten. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler gelb. Geschmacklos; röthet, wenigstens im geglühten Zustande, nicht Lackmus. Geht, mit Wasser fein zerrieben, zum Theil durchs Filter, eine weifse Milch bildend. — Die Reaction mit Flüssen s. (II, 483 u. 484).

			Berzelius. später.	Berzelius. früher.	Bucholz.	De Luyart.	Aiken.
W	96	80	79,768	80,09	80	80,64	86,2
3 O	24	20	20,232	19,91	20	19,36	13,8
WO^3	120	100	100,000	100,00	100	100,00	100,0

(WO^3 = 1183 + 3 . 100 = 1483. Berzelius).

Zersetzungen. Durch Einwirkung des Sonnenlichts färbt sich die Scheelsäure grün. De Luyart. Wahrscheinlich wirken in der Luft verbreitete organische Dünste und Staub desoxydirend, wodurch sich der Scheelsäure wenig blaues Suboxyd beimengt; doch ist der Sauerstoffverlust so gering, dass er nicht bestimmt werden kann. — Durch heftiges Glühen im irdnen Tiegel zu blauem Scheelsuboxyd, welches beim Glühen an der Luft unter Aufnehmen von 2 Proc. Sauerstoff wieder zu gelber Scheelsäure wird. De Luyart. [Ohne Zweifel durch das Kohlenoxydgas des Ofens, so wie man auch beim Rothglühen der Scheelsäure in einem Strom von Kohlenoxydgas Suboxyd erhält]. — Durch Glühen mit Schwefel zu blauem Scheelsuboxyd. De Luyart. Durch Kohle wird sie in schwacher Glühhitze zu Suboxydul, wie dies schon Bucholz erhielt, in stärkerer zu Metall; durch Wasserstoffgas in der Rothglühhitze zuerst zu dunkelblauem Suboxyd, dann zu Suboxydul und bei stärkerer Hitze zu Metall, Berzelius; durch Kalium und Natrium bei geringer Erhitzung, unter lebhafter Lichtentwicklung, wahrscheinlich zu Metall, Gay-Lussac u. Thénard; durch Glühen mit Zinnober zu Schwefelmetall, Berzelius. In Berührung mit Zink und Salzsäure färbt sie sich erst blau, dann schwarz, dann violett, und ist endlich in kupferrothes Suboxydul verwandelt. Wöhler. Salzsaures Zinnoxydul, kochender Essig und andere organische Materien verwandeln die Scheelsäure in blaues Suboxyd. Wässrige schweflige Säure wirkt nicht ein. Berthier.

Verbindungen. a. Mit Wasser? s. (II, 473, 4).

b. Mit Säuren. Nur in concentrirter Salzsäure und in Flusssäure zeigt sich die Scheelsäure ein wenig löslich.

c. Mit Salzbasen zu *scheelsauren Salzen, Tungstates*. Die scheelsauren Alkalien und Erden sind farblos; die scheelsauren Salze zeigen ein sehr beträchtliches spec. Gewicht; sie sind feuerbeständig, wenn die Basis fix ist. Nur das scheelsaure Ammoniak, Kali, Natron, Lithon und die scheelsaure Bittererde sind in Wasser löslich; keines löst sich in Weingeist. Die in Wasser löslichen Salze schmecken bitter, metallisch und erregen eine unangenehme Empfindung im Schlunde. — Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure zersetzen die scheelsauren Salze. Aus den unlöslichen scheiden sie theils reine Scheelsäure als ein gelbes Pulver ab, theils eine weiße Verbindung der Scheelsäure von noch nicht mit Sicherheit ausgemittelter Zusammensetzung. s. u. Dass das Ausgeschiedene Scheelsäure sei, erkennt man an folgendem: Es verwandelt sich, mit Salzsäure und mit Zink oder Eisen in Berührung

gebracht, zuerst in Suboxyd, dann in Suboxydul, welche nach Entfernung der Metalle an der Luft wieder zu gelber Säure werden; es zeigt besondere Färbungen des Boraxes und Phosphorsalzes vor dem Löthrohr (II, 483). Auch die unzersetzten scheelsauren Salze zeigen zum Theil diese Färbungen mit den Flüssen; doch wirken manche Basen störend. Berzelius. — Die Lösung des scheelsauren Ammoniaks, Kalis und Natrons gibt in der Kälte mit Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Essig- und Phosphor-Säure einen weissen Niederschlag, welcher den gröfsten Theil der Scheelsäure enthalt (doch bleibt ein wenig gelöst), und welcher sich im Ueberschuss dieser Säuren nicht wieder löst, die Phosphorsäure ausgenommen. Klee-, Wein- und Citron-Säure fällen die genannten scheelsauren Alkalien nicht. Der durch Salz- oder Salpeter-Säure erzeugte Niederschlag färbt sich nach einiger Zeit gelblich, schneller beim Erhitzen der Flüssigkeit; der durch Schwefelsäure bleibt länger weifs, und wird beim Erhitzen minder gelb. Die mit Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Klee- oder Essig-Säure übersättigte Lösung der scheelsauren Alkalien gibt beim Hineinbringen von Zink eine schön blaue Farbe durch Bildung von Scheelsuboxyd; nicht die mit Salpeter-, Wein- oder Citron-Säure übersättigte. H. Rose. — Die Lösung der genannten scheelsauren Alkalien gibt mit Kalkwasser, mit Baryt-, Kalk-, Zinkoxyd-, Bleioxyd-, Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salzen weifse Niederschläge von scheelsaurem Baryt u. s. w. — Nach dem Zusatz von Zweifach-Hydrothion-Ammoniak gibt die Lösung mit Salzsäure einen gelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelscheel.

Natur der in der Lösung des scheelsauren Ammoniaks, Kalis oder Lithons durch Säuren erzeugten Niederschläge.

Alle diese Niederschläge kommen darin mit einander überein, dass sie süfs und bitter schmecken, Lackmus röthen, sich in Wasser lösen, besonders in warmem, fast gar nicht in solchem, welches etwas von der fällenden Säure enthält, daher sie nach Berzelius aus der Lösung in Wasser durch Säure wieder gefällt werden, und dass sie beim Kochen mit überschüssiger Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure gelb werden.

Hierüber sind folgende 4 Meinungen aufgestellt worden:

1. Scheele hielt den Niedersshlag mit Unrecht für reine Tungsteinsäure.

2. Nach den Gebrüdern De Luyart ist er eine Verbindung von Scheelsäure mit einer kleinen Menge desjenigen Alkalis, mit welchem sie vor der Fällung verbunden gewesen war und mit einer kleinen Menge derjenigen Säure, welche zur Fällung angewendet wurde. Hiernach wäre er wohl eine Verbindung von Scheelsäure mit schwefel-, salz-, salpeter- oder essig-saurem Alkali. Sie untersuchten folgende Niederschläge genauer:

a. *Scheelsaures Ammoniak, durch Salpetersäure gefällt*, und ausgewaschen. — Weifses Pulver, schmeckt erst süfs, dann scharf bitter, röthet Lackmus. — Lässt, in verschlossenen Gefäfsen geglüht, einen blauen Rückstand, in offenen gelbe Scheelsäure. Entwickelt mit Kali Ammoniak. Färbt sich mit Schwefelsäure blau. Löst sich ein wenig in Wasser; die Lösung wird beim Kochen milchig und blau, und setzt blaues Pulver ab. Die Lösung gibt mit Kalkwasser unter Entwicklung des Ammoniakgeruchs einen Niederschlag von scheelsaurem Kalk, und das Filtrat, durch kohlensaures Gas vom überschüssigen Kalk befreit, gekocht und filtrirt, lässt beim Abdampfen salpetersauren Kalk.

b. *Scheelsaures Kali, durch Salpetersäure gefällt.* — Der Niederschlag schmeckt süfslich und bitter, und erregt eine unangenehme Empfindung im Halse. — Entwickelt beim Erhitzen Salpetersäure; der Rückstand ist in der Hitze gelb, nach dem Erkalten weifs, unlöslich, geschmacklos und schmilzt vor dem Löthrohr. — Der Niederschlag färbt sich mit Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, welche Kali entziehen, gelb; destillirt man ihn mit Schwefelsäure, so entwickelt er Salpetersäure. — Die Lösung dieses Niederschlags in Wasser wird durch eine geringere Menge der genannten Säuren auch beim Kochen nicht gefällt, doch nimmt ihr süfser Geschmack ab und ihr bitterer zu; gröfsere Mengen von Säure dagegen fällen aus der Lösung beim Kochen gelbe Scheelsäure. — Die Lösung, wie bei a durch Kalkwasser zersetzt, liefert, nach dem Abfiltriren vom scheelsauren, dann vom kohlensauren Kalk, beim Abdampfen ein Gemisch von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Kalk.

c. *Scheelsäure mit Essigsäure und Kali.* — α. Kocht man wässriges scheelsaures Kali mit Essigsäure und lässt erkalten, so schiefsen federartige Krystalle an. Diese schmecken süfslich, dann bitter und röthen Lackmus. — Sie werden beim Glühen erst blau, dann gelb und nach dem Erkalten weifs. Ihre wässrige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Sie lösen sich in erwärmter Essigsäure mit blauer Farbe; beim Erkalten entfärbt sich die Lösung und setzt an die Wandungen die klebrige Materie γ ab. Kocht man die essigsaure Lösung der Krystalle längere Zeit, so entfärbt sie sich und setzt beim Erkalten nichts ab.

β. Dampft man die essigsaure Lösung fast bis zur Trockne ab, und zieht das essigsaure Kali durch wiederholtes Waschen mit Weingeist aus, so bleibt ein weifses Pulver, äufserst bitter, neutral gegen blaues und rothes Lackmus, sich im Feuer wie α verhaltend, und leicht in Wasser löslich; die Lösung färbt sich mit Schwefelsäure blau und fällt Kupfervitriol weifs.

γ. Löst man den aus scheelsaurem Kali durch Salpetersäure erzeugten Niederschlag b in kochender Essigsäure und lässt erkalten, so setzt sich an die Wandungen eine weifse Masse ab, klebrig, wie Wachs; nach dem Kneten in Wasser zähe, wie Vogelleim, von fettigem und sehr süfsen Geschmack; nach dem Trocknen dunkelgrau, fest und von bitterm Geschmack. Verhält sich im Feuer wie α. Die wässrige Lösung röthet Lackmus, färbt sich mit Schwefelsäure blau und fällt Kupfervitriol.

Die Verbindungen α, β, γ, in Wasser gelöst, und mit Kalkwasser und Kohlensäure behandelt, wie bei a, lassen essigsaures Kali, welches jedoch bei β mit kohlensaurem Kali gemengt ist. So weit De Luyart.

3. Nach Berzelius besteht der Niederschlag blofs aus Scheelsäure und einer kleinen Menge der fällenden Säure, nebst Wasser. Nach ihm ist der durch Schwefel- oder Salz-Säure hervorgebrachte Niederschlag weifs und leicht in Wasser löslich, der durch Salpetersäure erzeugte gelb und weniger löslich.

4. Nach Anthon ist der Niederschlag Scheelsäurehydrat, welches sich auch bilde, wenn man wasserfreie gelbe Scheelsäure anhaltend mit Wasser wasche, wobei das Wasser zuletzt durch das sich bildende Hydrat milchig getrübt durchs Filter gehe. — Er untersuchte den durch Salpetersäure erzeugten Niederschlag. Die warme Lösung des scheelsauren Kali's oder Natrons, mit Salpetersäure versetzt, bleibt klar, gibt aber beim Erkalten eine weifse voluminose Gallerte, welche, gewaschen und getrocknet, glänzend und bald gelbgrau und durchscheinend, bald schwarz und undurchsichtig erscheint, und Lackmus röthet. — Der Niederschlag verliert beim Glühen 13,5 Proc. (2 At.) Wasser und lässt einen blauschwarzen Rückstand, welcher durch Einkochen mit Salpetersäure und Glühen an der Luft ohne Gewichtsveränderung in gelbe Scheelsäure verwandelt wird. [Nach Kali wurde nicht geforscht.]

— Der Niederschlag, in frischgefälltem Zustande unter Wasser aufbewahrt, färbt sich häufig blau, während das Wasser eine violette Farbe annimmt, auch ohne directe Einwirkung des Sonnenlichtes; Gehalt des Wassers an Chlor hindert die Färbung. — Der feingepulverte Niederschlag löst sich in 250 bis 300 Th. kaltem, in 30 Th kochendem Wasser; die heifse Lösung trübt sich beim Erkalten; die kalte Lösung trübt sich nicht bei Zusatz einer starken Säure. In kohlensauren Alkalien löst sich der Niederschlag unter Aufbrausen. ANTHON.

Scheel und Phosphor.

Phosphor-Scheel. — Ist zwar von PELLETIER dargestellt, aber nicht weiter untersucht.

Scheel und Schwefel.

A. *Schwefel-Scheel.* — a. *Zweifach.* — *Wolframsulfuret.* — 1. Man glüht heftig ½ Stunde lang 1 Th. Scheelsäure, mit 6 Th. Zinnober, in einen bedeckten irdenen Tiegel eingestampft, der sich in einem weiteren, mit Kohle gefüllten, befindet. — 2. Man leitet über, in einer Porcellanröhre heftig glühende, Scheelsäure Schwefeldampf oder Hydrothiongas. BERZELIUS. — Schwefel, mit Scheelsäure geglüht, wirkt unvollständig ein. BERZELIUS.

Grauschwarzes, weiches Pulver, welches durch Druck metallglänzend und stahlgrau wird. BERZELIUS.

			BERZELIUS früher	BERZELIUS später
W	96	75	75,04	74,891
2 S	32	25	24,96	25,109
WS^2	128	100	100,00	100,000

Lässt bei längerem Glühen an der Luft 93,5 Procent braunes Oxyd, welches in heftiger Hitze, ohne Gewichtsveränderung, grün wird, und als Scheelsäure zu betrachten ist. Wird durch Salpetersalzsäure in Scheelsäure und Schwefelsäure verwandelt. BERZELIUS (*Ann. Phil.* 3, 245). = Zersetzt den Wasserdampf schwach in der Rothglühhitze, leichter in stärkerer. REGNAULT.

b. *Dreifach.* — *Wolframschwefel, Wolframsulfid.* — 1. Man löst Scheelsäure in Zweifach-Hydrothion-Kali und schlägt durch eine Säure nieder. $(2WO^3 + 3(KO,2HS) + 3SO^3 = 2WS^3 + 6HO + 3(KO,SO^3))$. — 2. Man sättigt wässriges scheelsaures Ammoniak mit Hydrothiongas, fällt durch überschüssige Säure, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet. — Da das Dreifach-Schwefelscheel etwas in Wasser löslich ist, so färbt sich das Wasser, nachdem die erste gelbe Flüssigkeit abgelaufen ist, immer dunkler gelb und lässt beim Verdunsten Dreifach-Schwefelscheel als einen, weniger in Wasser löslichen, braunen Ueberzug. — Kocht man den leberbraunen Niederschlag mit Salzsäure, so wird er durch dichtere Vereinigung dunkler und zuletzt schwarzblau, bleibt aber in Wasser löslich. BERZELIUS.

Der getrocknete Niederschlag ist schwarz, liefert aber ein leberbraunes Pulver.

Er verwandelt sich, in einer Retorte erhitzt, unter Verlust von Schwefel in Zweifach-Schwefelscheel. Zugleich entwickelt sich etwas Wasser und Hydrothion; letzteres war entweder an das Schwefelscheel gebunden, oder, was wahrscheinlicher ist, es war neben etwas Scheelsäure durch Zersetzung des anhängenden Wassers erzeugt. Auch beim Kochen mit Wasser in einer Retorte entwickelt sich etwas Hydrothion. — Löst sich in wässrigem Kali und kohlensaurem Kali (hier ohne Aufbrausen, aber unter Bildung von 2fach-kohlensaurem Kali) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, welche neben scheelsaurem Alkali eine Verbindung von Dreifach-Schwefelscheel mit Schwefelkalium enthält. Die Lösung, im offenen Gefäfse gekocht, färbt sich durch Oxydation heller, erst grün, dann gelb. — Wässrigss Ammoniak löst das getrocknete Dreifach-Schwefelscheel sehr langsam auf, das frischgefällte etwas leichter. — Zweifach-Hydrothion-Alkalien lösen es unter Entwicklung von Hydrothion. — Wasser löst etwas Dreifach-Schwefelscheel, besonders in der Wärme. Aus der gelben Lösung schlagen Salmiak und Säuren das Meiste nieder. Berzelius.

Das Dreifach-Schwefelscheel bildet mit basischern Schwefelmetallen *Dreifach-Schwefelscheel-Metalle* oder *Sulfo-Wolframiate*, meistens von der Zusammensetzung: MS,WS^3, wobei MS das basischere Schwefelmetall bedeutet. Man erhält die Verbindungen der Alkalimetalle, indem man das in Wasser gelöste oder vertheilte scheelsaure Alkali mit Hydrothiongas sättigt. $KO,WO^3 + 4HS = KS,WS^3 + 4HO$. — Die letzten Antheile des scheelsauren Alkali's werden durch das Hydrothion nur sehr langsam zersetzt. — Die unlöslichen Dreifach-Schwefelscheelmetalle erhält man, wenn man ein auflösliches mit der Lösung eines andern Metallsalzes zersetzt. — Die hierher gehörigen Verbindungen der Alkalimetalle sind roth und krystallisirbar, schmecken hepatisch, und geben mit Wasser eine gelbe oder rothe Lösung. In dieser lässt sich annehmen: $MO,HS + WO^3,3HS$. Die Lösung entfärbt sich langsam an der Luft unter Absatz von Dreifach-Schwefelscheel und Schwefel, während scheelsaures und schwefelsaures Alkali erzeugt wird. Bei Ueberschuss der Basis erfolgt die Oxydation rascher und ohne dass etwas niederfällt. Die wässrige Lösung ist fähig, noch mehr Dreifach-Schwefelscheel zu lösen, wodurch sie sich dunkelbraun färbt; dasselbe bewirkt behutsamer Zusatz einer Säure. — Ueberschüssige Säure fällt das Dreifach-Schwefelscheel unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung eines Alkalisalzes. Schwere Metalloxyde, die ihren Sauerstoff lose gebunden enthalten, zersetzen sich mit der Lösung in scheelsaures Alkali und in schweres Schwefelmetall (z. B. $KS,WS^3 + 4CuO = KO,WO^3 + 4CuS$). Berzelius.

C. *Scheelsaures Dreifach-Schwefelscheel?* — Hält eine wässrige Lösung zu gleicher Zeit scheelsaures Alkali und ein Dreifach-Schwefelmolybdän-Alkalimetall, so fällt bei Säurezusatz eine hellrothbraune

Verbindung nieder, welche beim Kochen mit Salzsäure nicht schwarz wird, und welche nach dem Trocknen beim Glühen schweflige Säure entwickelt, und ein graublaues Gemenge von Zweifach-Schwefelscheel und Scheelsuboxyd zurücklässt. Berzelius.

D. *Schwefelsaure Scheelsäure?* — Concentrirte Salpetersäure bewirkt in der wässrigen Lösung des Dreifach-Schwefelscheels, und Schwefelsäure in der des scheelsauren Ammoniaks einen weifsen, schweren Niederschlag, der aus Schwefelsäure, Scheelsäure und Wasser besteht, beim Glühen, unter Entwicklung von Schwefelsäure, zu reiner Scheelsäure wird, in Wasser löslich ist, aber daraus durch Salpetersäure oder Schwefelsäure gefällt wird. Berzelius.

Scheel und Brom.

A. *Scheelsuboxyd-Bromscheel.* — Man leitet über ein rothglühendes Gemeng von Scheelsäure und Kohle Bromdampf in kleinerer Menge. $= W^2O^5 + W^2Br^5$.

B. *Scheelsaures Bromscheel.* — Man glüht dasselbe Gemenge heftiger, und leitet reichlicher Bromdampf hindurch. $= WO^3 + 2WBr^3$. Bonnet (*J. pr. Chem.* 10, 206).

		A		Bonnet.			B		Bonnet.
4 W	384	47,06		45,97	3 W	288	36,81		37
5 Br	392	48,04		48,00	6 Br	470,4	60,12		60
5 O	40	4,90		6,03	3 O	24	3,07		3
	816	100,00		100,00		782,4	100,00		100

Scheel und Chlor.

A. *Chlor-Scheel.* — a. *Zweifach.* — Scheel, in Chlorgas erhitzt, verbrennt mit dunkelrothem Lichte, und bildet theils dunkelrothe, zarte, wollig zusammengehäufte Nadeln, theils eine dunkelrothe, dichte, geschmolzene Masse von glänzendem Bruche. Die Verbindung schmilzt leicht, kocht dann und verwandelt sich in einen Dampf, der dunkler roth ist, als der der salpetrigen Säure. H. Davy, Wöhler.

		Berechnung.		Malaguti.
W	96	57,55		57,61
2 Cl	70,8	42,45		42,39
WCl^2	166,8	100,00		100,00

Wird im Wasser bald violett und zersetzt sich allmälig völlig in Suboxydul und in wässrige Salzsäure. Wöhler. — Man erhält hierbei ein blaues Oxyd, welches nach dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen an der Luft nicht 7,1 Proc. Sauerstoff aufnimmt, wie es reines Suboxydul thun müsste, sondern blofs höchstens 3,2 Proc., wohl weil es nach seiner Abscheidung aus dem Chlorscheel sich an der Luft höher oxydirt. Malaguti. — Löst sich in wässrigem Kali, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu scheel- und salz-saurem Kali auf; eben so in wässrigem Ammoniak, nur ist hier die Lösung gelb, und entfärbt sich dann bei gelindem Erhitzen unter Absatz braunen Oxyds. Wöhler.

b. *Dreifach.* — Man leitet trocknes Chlorgas über erhitztes Zweifach-Schwefelscheel. Wöhler. — Hierzu dient

eine Röhre, an 5 Stellen zu einer Kugel aufgeblasen, dann in eine feine Spitze ausgezogen. Die erste Kugel hält das durch eine Weingeistlampe erhitzte Schwefelscheel. Zuerst entsteht ein weifser Nebel, der sich in weifsen Flocken verdichtet und durch Erwärmen der Kugeln ausgetrieben wird. Hierauf geht in die zweite Kugel die rothe Verbindung b über, die sich als eine ölige Flüssigkeit ansammelt. Sie hält eine andere, weniger flüchtige Verbindung beigemischt [welche MALAGUTI für Dreifach-Chlorscheel hält, s. u.]. Um hiervon die rothe Verbindung b zu befreien, erwärmt man nach einander die zweite, dritte und vierte Kugel, so dass sie sich rein in der fünften sammelt, während die fixere Verbindung zurückbleibt. Hierauf wird die fünfte Kugel vor der Glaslampe von den übrigen abgeschmolzen. MALAGUTI.

Sehr lange, dunkelrothe, durchsichtige Nadeln; schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten wieder in, sich an das Glas anlegenden, Nadeln. Leicht in Dampf zu verwandeln, dessen Farbe der der Untersalpetersäure ähnlich ist. WÖHLER.

	Berechnung.		MALAGUTI.
W	96	47,48	51,35
3 Cl	106,2	52,52	
WCl^3	202,2	100,00	

MALAGUTI schliefst aus seiner Analyse, die Verbindung b sei W^2Cl^5. Dennoch überzeugte er sich, dass sie sich in Wasser, auch bei Abhaltung aller oxydirenden Einflüsse, sogleich in Salz- und Scheel-Säure zersetzt, und dass sie dabei kein Wasserstoffgas entwickelt, da doch W^2Cl^5 damit zu Salzsäure und blauem Scheelsuboxyd zerfallen müsste. Bei der Bereitung der Verbindung b bildete sich noch eine andere, weniger flüchtige Verbindung, welche MALAGUTI, zufolge seiner Analyse, für Dreifach-Chlorscheel hält, die aber nach H. ROSE's Prüfung eine Verbindung von Scheelsäure mit Dreifach-Chlorscheel ist, und die sich unter B beschrieben findet. Die Bildung der Scheelsäure wäre daraus zu erklären, dass das auf das Schwefelscheel wirkende Chlorgas nicht ganz frei von Luft oder Wasser war. Wahrscheinlich reichte die Verflüchtigung der Verbindung b aus einer Kugel in die andere nicht hin, dieses scheelsaure Chlorscheel ganz zu entfernen, und so lieferte die Verbindung b bei der Zersetzung durch Wasser zu viel Scheelsäure, woraus MALAGUTI das Scheel berechnete. Da MALAGUTI den Chlorgehalt der Verbindung nicht bestimmte, so blieb die Sache unaufgeklärt.

Das Dreifach-Chlorscheel zersetzt sich an der Luft (wegen ihres Wassergehalts) fast augenblicklich in Salzsäure und Scheelsäure; in Wasser schwillt es, gleich sich löschendem Kalk, unter Zischen und Wärmeentwicklung auf, und ist bald völlig in Salzsäure und Scheelsäure verwandelt. WÖHLER.

C. *Scheelsaures Chlorscheel.* — Man leitet über Scheelsuboxydul, welches in der Kugel einer Glasröhre erwärmt ist, trocknes Chlorgas. Das braune Suboxydul zeigt hierbei Feuerentwicklung, das schwarze nicht. Die Kugel füllt sich mit dicken gelblichen Dämpfen, die sich zu Schuppen verdichten. WÖHLER. — $3WO^2 + 3Cl = WCl^3, 2WO^3$. — Gelbweifse, der Boraxsäure ähnliche Schuppen, leicht, noch vor dem Schmelzen in dunkelgelben Dämpfen verflüchtigbar, stechend nach Salzsäure riechend. WÖHLER.

	Berechnung.		H. Rose.	Malaguti.	Bonnet.
3 W	288	65,13	66,67	46,72	55,2
3 Cl	106,2	24,01			40,0
6 O	48	10,86			4,8
$WCl^3,2WO^3$	442,2	100,00			100,0

Nach Bonnet wäre die Verbindung = $2WCl^3,WO^3$.

Zerfällt bei rascherm Erhitzen zum Theil in zurückbleibende Scheelsäure und in sich verflüchtigendes Zweifach-Chlorscheel und Chlorgas. Desshalb entsteht auch bei seiner Bereitung ein wenig (vermöge seiner gröfsern Flüchtigkeit zu entfernendes) Zweifach-Chlorscheel, weil die Verbindung an den heifsen Wänden der Glaskugel eine theilweise Zersetzung erleidet. H. Rose. — An der Luft verwandelt es sich, durch deren Feuchtigkeit, in Stunden oder Tagen in salzsaures Gas und in Scheelsäure: in Wasser zerfällt es schnell in Scheel- und Salz-Säure. — Lässt man es über der Weingeistflamme verdampfen, so erzeugt deren Wasserdampf aus dem verdampfenden Chlorscheel Salzsäure-Dämpfe und einen leuchtenden, sich dann zu zarten, gelben Flocken von Scheelsäure verdichtenden und im Zimmer verbreitenden Rauch. — Wässriges Ammoniak löst das Chlorscheel augenblicklich mit starker Erhitzung und Zischen zu scheelsaurem und salzsaurem Ammoniak auf. Wöhler.

B. *Salzsaure Scheelsäure.* — Sehr concentrirte wässrige Salzsäure löst etwas Scheelsäure auf; Wasser schlägt hieraus eine weifse, käsige Materie (salzsäurehaltige Scheelsäure?) nieder. Berzelius. — Auch den durch Uebersättigen des wässrigen scheelsauren Ammoniaks mit Salzsäure erhaltenen Niederschlag betrachtet Berzelius als Salzsäure-haltende Scheelsäure.

Scheel und Fluor.

Fluor-Scheel und *flusssaure Scheelsäure.* — Geglühte Scheelsäure wird wenig von wässriger Flusssäure gelöst; die auf nassem Wege abgeschiedene zerfällt damit zu einer gelben Milch, welche sich in vielem Wasser löst. Die Auflösung gibt beim langsamen Verdunsten einen gelben Syrup, welcher bei stärkerem Erwärmen unter einigem Säureverlust zu einer grünlichen, rissigen Masse austrocknet. Diese zersetzt sich nicht, bei abgehaltener Luft geglüht: sie löst sich in Wasser unvollständig zu einer Milch wieder auf; das nicht Gelöste ist Scheelsäure, welche etwas Flusssäure so fest gebunden enthält, dass diese erst beim Glühen mit einem Stück kohlensauren Ammoniaks entweicht. Die Lösung hält Scheelsäure mit überschüssiger Flusssäure. — Das Dreifach-Fluorscheel bildet mit basischem Fluormetallen Verbindungen, die man jedoch nicht für sich kennt, sondern blofs in Verbindung mit scheelsauren Metalloxyden. Berzelius.

Scheel und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Scheelsäure.* — Als solche ist nach Berzelius der in scheelsaurem Ammoniak durch Salpetersäure bewirkte citronen-

gelbe Niederschlag zu betrachten, welcher in reinem Wasser mit gelber Farbe löslich, und daraus wieder durch Salpetersäure fällbar ist.

B. *Scheelsaures Ammoniak.* — a. *Einfach.* — Bildet sich als wässrige Lösung, wenn man Scheelsäure mit kaltem wässrigen Ammoniak langere Zeit in Berührung lässt. Die Lösung fällt aus salzsaurem Kalk einfach-scheelsauren Kalk; aber beim Abdampfen lässt sie unter Verlust von Ammoniak das zweifach-saure Salz. Anthon.

b. *Zweifach.* — Die durch Säuren aus Wolfram abgeschiedene Scheelsäure löst sich leicht in Ammoniak; die geglühte langsam, und noch langsamer das blaue Oxyd. — 1. Man digerirt die aus dem Wolfram nach Weise 1 (II, 468) durch Salzsäure und Salpetersalzsäure freigemachte Scheelsäure mit wässrigem Ammoniak, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Die in der Hitze bereitete Lösung setzt beim Erkalten gelbe Flocken ab, welche zu einer gelbbraunen, durchsichtigen, harzähnlichen Masse austrocknen und aus Scheelsäure und Eisenoxyd bestehen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert reine Krystalle. Die Mutterlauge lässt beim Abdampfen eine gummiartige Masse (schon von Bucholz bemerkt, und für das reine Salz erklärt), welche ebenfalls scheelsaures Ammoniak ist, wahrscheinlich von einer andern Zusammensetzung. — 2. Man mischt in der Wärme wässriges einfach-scheelsaures Kali oder Natron mit Salmiak; es wird Ammoniak frei und beim Erkalten krystallisirt zweifach-scheelsaures Ammoniak. Wöhler, Anthon.

Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in 4seitigen Nadeln, oder in rhombischen Täfelchen von beifsendem, bittern Metallgeschmack. Röthet nach Anthon schwach Lackmus.

Krystallisirt.			Berzelius. früher	Berzelius. später	Anthon.	Vauq. u. Hecht
NH^3	17	6,18	5,63	6,338	6	
$2WO^3$	240	87,27	88,80	87,000	87	78
2HO	18	6,55	5,57	6,662	7	
$NH^4O, 2WO^3 + Aq$	275	100,00	100,00	100,000	100	100

Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung entwässern. — In der Glühhitze entwickeln sie Wasser, Ammoniak und Stickgas, und lassen blaues Oxyd, oder, beim Luftzutritt, Scheelsäure. De Luyart. — Sie lösen sich in 25 bis 28 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Anthon. Die wässrige Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und wird dadurch säurereicher. De Luyart. Sie gibt mit Salpetersäure einen weifsen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen oder sogleich beim Kochen gelb wird.

C. *Dreifachschwefelscheel-Hydrothion-Ammoniak* oder *Dreifachschwefelscheel-Ammonium.* — *Ammonium-Sulfowolframiat.* — NH^4S, WS^3. — Sättigt man eine concentrirte Lösung des scheelsauren Ammoniaks mit Hydrothiongas, so schiefst diese Verbindung, als schwieriger löslich,

allmälig in gelbrothen Krystallen an. Die Mutterlauge, freiwillig verdunstend, liefert gelbe rectanguläre Tafeln, übrigens dieselben Verhältnisse zeigend, also dimorph. — Die Krystalle verknistern heftig beim Erhitzen, entwickeln Wasser und Hydrothion-Ammoniak und lassen graues, metallglänzendes Zweifach-Schwefelscheel von der Form der zersprungenen Krystallstücke. — Sie lösen sich leichter in reinem Wasser, als in solchem, welches ein Salz gelöst enthält. Die Lösung zersetzt sich an der Luft langsam. Berzelius.

D. *Fluorscheel-flusssaures Ammoniak* oder *Fluor-Scheelammonium.* — *Wolfram-Fluor-Ammonium.* — Verhält sich im Aeufsern und in der Zusammensetzung dem entsprechenden Kalisalze ähnlich. Berzelius.

Scheel und Kalium.

A. *Scheelsaures Kali.* — a. *Einfach.* — Man digerirt Scheelsäure mit der angemessenen Menge von wässrigem ätzenden oder kohlensauren Kali (wobei die Kohlensäure entweicht), filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — 2. Man erhitzt 1 Th. kohlensaures Kali im eisernen Tiegel bis zum Schmelzen, trägt in dieses so lange gepulverten Wolfram, als noch Aufbrausen erfolgt, wozu ungefähr 1 Th. nöthig ist, hält die Masse einige Zeit in Fluss, giefst sie aus, kocht sie nach dem Zerstofsen mit Wasser aus, filtrirt, dampft zur Trockne ab, löst den Rückstand in gleichviel lauem Wasser, welches meistens etwas zweifach-scheelsaures Kali ungelöst lässt, filtrirt, dampft etwas ab und lässt krystallisiren. Anthon.

Das Salz schmeckt bitterlich herb und reagirt stark alkalisch; es schmilzt kurz vor dem Glühen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Aus der wässrigen Lösung schiefst es in wasserhaltenden 6seitigen Säulen mit 2 breitern Seitenflächen an; entweder an den Endkanten abgestumpft, oder zugespitzt, oder mit 2 auf die breiten Seitenflächen gesetzten Flächen zugeschärft. — Es wird an der Luft feucht und löst sich in 1 Th. kaltem, in ½ Th. kochendem Wasser, oft unter Abscheidung von Salz b, während die Lösung einen Ueberschuss von Kali hält. Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure geben mit der verdünnten Lösung einen weifsen Niederschlag (II, 473), mit der concentrirten beim Kochen einen gelben von reiner Scheelsäure. Anthon.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			Anthon.
KO	47,2	28,23	KO	47,2	22,24	22,0
WO^3	120	71,77	WO^3	120	56,55	57,5
			5HO	45	21,21	20,5
KO, WO^3	167,2	100,00		212,2	100,00	100,0

b. *Zweifach.* — 1. Man trägt in das schmelzende Salz a so viel Scheelsäure, wie es enthalt, kocht die erkaltete Masse nach dem Zerstofsen mit wenig Wasser aus, filtrirt und lässt zum Krystallisiren erkalten. — 2. Man trägt in eine kochende wässrige Lösung von ätzendem, kohlensaurem oder einfach-scheelsaurem Kali so lange Scheelsäure, als sie sich löst, filtrirt kochend und lässt erkalten. — Das erhaltene Krystallmehl wird durch Erhitzen entwassert.

Das trockne Salz wird beim Erhitzen gelb, schmilzt vor dem Glühen zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer bläulichen oder grünlichen Krystallmasse erstarrt. Das Salz röthet Lackmus, schmeckt wie Salz a, nur schwächer. — Das wasserhaltende Krystallmehl zeigt sich unter dem Mikroskop aus rhombischen Tafeln bestehend, die durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten in 6seitige übergehen. Die Krystalle sind luftbeständig. Sie lösen sich in 100 Th. Wasser von 16° und in 8½ Th. kochendem, woraus sie sich beim Erkalten gröfstentheils wieder abscheiden. Die Lösung wird durch Säuren weifs gefällt, bei grofser Verdünnung erst nach einiger Zeit. Anthon.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			Anthon.
KO	47,2	16,43	KO	47,2	15,46	14,25
$2WO^3$	240	83,57	$2WO^3$	240	78,64	79,75
			2HO	18	5,90	6,00
$KO,2WO^3$	287,2	100,00		305,2	100,00	100,00

c. *Uebersaures.* — Schmelzt man überschüssige Scheelsäure mit gewässertem oder kohlensaurem Kali zusammen, so entsteht eine bleigraue metallglänzende Krystallmasse, welche an kochendes Wasser das Salz b abzutreten scheint. Anthon.

C. *Dreifach - Schwefelscheelkalium.* — *Wolframgeschwefeltes Schwefelkalium, Kalium-Sulfowolframiat.* — Bildet sich beim Behandeln von scheelsaurem Kali mit Hydrothion, oder beim Auflösen von Scheelsäure oder Dreifach-Schwefelscheel in Hydrothion-Kali, oder von Dreifach-Schwefelscheel in ätzendem Kali. — Man sättigt die wässrige Lösung des einfach-scheelsauren Kali's mit Hydrothiongas und lässt die braungelbe Lösung entweder im Vacuum über Pottasche oder an der Luft verdunsten. In ersterm Falle erhält man zarte gelbe Krystalle, in letzterm blassrothe platte 4seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft. Die Krystalle sind wasserfrei; sie schmelzen bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen, nach dem Erkalten braungelben Masse. Das Salz löst sich in Wasser mit braungelber Farbe; hieraus fällt es Weingeist nach einiger Zeit in zarten zinnoberrothen Säulen, doch nicht vollständig, denn das Salz ist auch in Weingeist ein wenig löslich.

Behutsamer Zusatz einer Säure zur wässrigen Lösung führt die Verbindung in KS, 2WS³ über, dessen dunkelbraune Lösung beim Verdunsten eine schwarze Masse lässt. Berzelius.

	Krystallisirt.		Berzelius.
K	39,2	19,68	19,91
W	96	48,19	46,80
4 S	64	32,13	
KS, WS³	199,2	100,00	

D. *Dreifach-Schwefelscheelkalium mit Salpeter.* — 2(KS, WS³) + KO, NO⁵. — Hält die Lösung des einfach-scheelsauren Kali's, die man mit Hydrothion sättigt, etwas Salpeter, so schiefsen glänzende, rubinrothe, durchsichtige, wasserfreie Krystalle an, die beim wiederholten Umkrystallisiren unverändert bleiben. Die Krystalle verpuffen beim anfangenden Schmelzen, wie Schiefspulver, zu einer blassgelben Masse, aus welcher Wasser Schwefelscheelkalium und scheelsaures Kali auszieht, während Zweifach-Schwefelscheel ungelöst bleibt. Schwefel- oder Salz-Säure entwickeln Hydrothiongas und beim Erhitzen auch Stickoxydgas, wobei sogleich ein Theil des gefällten Dreifach-Schwefelscheels gelb wird. Kupferoxydhydrat verwandelt die Lösung dieser Verbindung unter Bildung von Schwefelkupfer in eine Lösung von salpetersaurem und scheelsaurem Kali. — Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser, in kaltem fast so leicht, wie in heifsem, zu einer tief rothen Flüssigkeit, aus welcher sie durch Weingeist krystallisch gefällt wird. Berzelius.

Scheel und Natrium.

A. *Scheelsaures Natron.* — a. *Einfach.* — Durch Auflösen der Scheelsäure in wässrigem Natron, oder durch Schmelzen des Wolframs mit kohlensaurem Natron und Ausziehen mit Wasser. — Anthon trägt in schmelzendes kohlensaures Natron Wolframpulver, so lange es noch Aufbrausen bewirkt, erhält die Masse einige Zeit im Glühen, kocht sie nach dem Erkälten und Pulvern mit Wasser aus, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — Durch Erhitzen der Krystalle erhält man das trockne Salz. Dieses ist weifs, undurchsichtig, luftbeständig, schmeckt salzig bitter und herb, und reagirt alkalisch; es schmilzt unter der Rothglühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die zu einer undurchsichtigen Krystallmasse erstarrt. Anthon. Vor dem Löthrohr wird das geschmolzene Salz anfangs schwärzlichblau, dann rothbraun. Durch Glühen in Wasserstoffgas wird es nicht zersetzt. Wöhler. — Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle sind durchscheinend, perlglänzend, und zwar nach Vauquelin u. Hecht längliche 4seitige Blättchen, nach Anthon rhombische Tafeln. — Die Krystalle lösen sich in 4 Th. kaltem, in 2 Th.

kochendem Wasser, Vauquelin u. Hecht; in 1,1 kaltem, in 0,5 kochendem, Anthon.

	Wasserfrei.			Krystallisirt.		Anthon.
NaO	31,2	20,63	NaO	31,2	18,44	18,1
WO^3	120	79,37	WO^3	120	70,92	71,0
			2HO	18	10,64	10,9
NaO,WO^3	151,2	100,00	+2Aq	169,2	100,00	100,0

b. *Zweifach.* — 1. Man trägt in das schmelzende Salz a Scheelsäure. — Wöhler fügt so lange Scheelsäure hinzu, als sie sich löst, und lässt erkalten. — Malaguti wendet, um kein übersaures Salz zu erhalten, weniger Scheelsäure an, so dass ein Theil des Salzes a unverändert bleibt, und zieht dieses mit kochendem Wasser aus, welches das Salz b in Schuppen zurücklässt. — 2. Man sättigt die Lösung des ätzenden, kohlensauren oder einfach-scheelsauren Natrons in der Hitze völlig mit Scheelsäure, lässt das heifse Filtrat zum Krystallisiren erkalten, und dampft die Mutterlauge weiter ab. Anthon.

Das nach 1 erhaltene geschmolzene wasserfreie Salz krystallisirt beim Erkalten, unter Bildung langer Nadeln auf der Oberfläche. Wöhler. Im geschmolzenen Zustande stellt es eine klare gelbliche Flüssigkeit dar. Anthon. — Es färbt sich, in einem Strom Wasserstoffgas geglüht, erst auf der Oberfläche, dann durch und durch kupferroth, nach dem Erkalten goldgelb, und zeigt sich in ein Gemenge von Salz a und von scheelsaurem Scheelsuboxydul-Natron (II, 489) verwandelt. Wöhler. — Die aus Wasser anschiefsenden Krystalle, welche Wasser halten, sind gestreifte Rhomboëder, denen des salpetersauren Natrons ähnlich, luftbeständig, Lackmus röthend, von erst süfslichem, dann herb bittern Geschmack, in 8 Th. kaltem Wasser löslich. Anthon. [Die von Malaguti nach (1) erhaltenen weifsen, fettig anzufühlenden Schuppen scheinen minder löslich zu sein.]

	Wasserfrei.			Aus Wasser krystallisirt.		Anthon.
NaO	31,2	11,51	NaO	31,2	10,16	9
2WO^3	240	88,49	2WO^3	240	78,12	79
			4HO	36	11,72	12
NaO,2WO^3	271,2	100,00	+4Aq	307,2	100,00	100

Scheelsäure gibt mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr auf Platinblech ein klares, dunkelgelbes Glas, das beim Erkalten zu einer weifsen oder gelbweifsen undurchsichtigen Masse krystallisirt. Auf der Kohle wird, bei Einwirkung der innern Flamme, Scheel reducirt. Berzelius.

C. Scheelsäure bildet mit Borax in der äufseren Löthrohrflamme ein wasserhelles Glas, das auch beim gelinden stofsweisen Blasen klar bleibt; in der inneren Flamme wird das Glas um so dunkler gelb, je mehr es Scheelsäure halt, und dann beim Erkalten blutroth; Zusatz von Zinn macht das Glas beim Erkalten milchweifs. Berzelius.

D. Mit Phosphorsalz gibt die Scheelsäure in der äufseren Löthrohrflamme ein farbloses oder gelbliches Glas; in der inneren ein schön blaues. Zusatz von Zinn beschleunigt die blaue Farbung. — Bei Gegenwart von Alaunerde oder Kieselerde ist Zinn zu Hervorbringung der blauen Farbe erforderlich. Ist Eisen vorhanden, so färbt sich das Glas in der inneren Flamme blutroth; diese Farbe geht aber bei Zusatz von Zinn in Grün oder Blau über, besonders, wenn die Probe nicht zu viel Scheelsäure hält. Berzelius.

E. *Zweifach-Schwefelscheelnatrium?* — NaS, 3WS². — Als solches scheint die schwarzgraue, nicht in Wasser lösliche, durch Salpetersalzsäure zersetzbare Substanz betrachtet werden zu müssen, welche nach Wöhler beim Glühen von scheelsaurem Scheelsuboxydul-Natron mit Schwefel zurückbleibt (II, 489).

F. *Dreifach-Schwefelscheelnatrium.* — Krystallisirt aus der wässrigen Lösung schwierig, bei grofser Concentration; leichter aus der weingeistigen beim freiwilligen Verdunsten. — Verworrene Krystalle, welche an der Luft unter gelber Färbung bald feucht werden. — Bei Ueberschuss von Schwefelnatrium entsteht ein gleichfalls leicht in Weingeist lösliches Salz, welches an der Luft schnell feucht wird und sich oxydirt. Berzelius.

Scheel und Lithium.

Scheelsaures Lithon. — a. *Einfach.* — 1. Man löst geglühte Scheelsäure in kochendem wässrigen kohlensauren Lithon, was langsam erfolgt, und dampft die Lösung zum Krystallisiren ab. C. Gmelin. — 2. Man trägt in schmelzendes kohlensaures Lithon so lange Scheelsäure, als Aufbrausen erfolgt, löst in Wasser und lässt krystallisiren. Anthon. — Dicke, kurze, schief rhomboidische Säulen von scharfem, sehr süfsen und bitter herben Geschmack, ziemlich leicht in Wasser löslich. C. Gmelin. Oktaeder, wie es scheint; alkalisch reagirend, leicht in Wasser löslich. Anthon.

b. *Zweifach.* — Wie zweifach-scheelsaures Natron darzustellen. Krystallisirt leicht, röthet Lackmus, schmeckt salzig bitterlich, hinterher etwas herb. Luftbeständig. Löst sich schwerer in Wasser. Anthon.

Scheel und Baryum.

A. *Scheelsaurer Baryt.* — a. *Einfach.* — 1. Man fällt ein Barytsalz durch einfach-scheelsaures Kali oder Natron. — 2. Man kocht frischgefällten kohlensauren Baryt mit Scheelsäure-Hydrat [d. h. mit dem durch Salpetersäure mit scheelsaurem Natron erzeugten Niederschlag]. — Weifses Pulver, leuchtet stark beim Glühen und backt zusammen, ohne Gewichtsverlust. — Wird durch stärkere Säuren zersetzt; auch durch

Kali oder Natron auf trocknem und auf nassem Wege. Gibt mit kochender wässriger Kleesäure eine Lösung, die sich beim Erkalten trübt. Löst sich nicht in Wasser und in kochender Phosphorsäure. ANTHON.

	Berechnung.		ANTHON.
BaO	76,6	38,96	39
WO^3	120	61,04	61
BaO, WO^3	196,6	100,00	100

b. *Zweifach.* — Man fällt ein Barytsalz durch 2fach-scheelsaures Kali oder Natron. — Der wasserhaltende Niederschlag ist weifs und wird beim Glühen unter Wasserverlust gelblich. Löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, so dass sich die Flüssigkeit beim Erkalten, oder bei Schwefelsäurezusatz ein wenig trübt. Löst sich beim Kochen unvollständig in wässriger Kleesäure. ANTHON.

	Geglüht.		ANTHON.		Gewässert.		ANTHON.
BaO	76,6	24,2	24,14	BaO	76,6	21,18	21
$2WO^3$	240	75,8	75,86	$2WO^3$	240	66,37	66
				5HO	45	12,45	13
BaO, $2WO^3$	316,6	100,0	100,00	+ 5Aq	361,6	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelbaryum.* — 1. Man zersetzt frischgefällten und in Wasser vertheilten scheelsauren Baryt durch Hydrothiongas, was sehr langsam erfolgt. Die citrongelbe Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten einen gelben, durchsichtigen, krystallisch-blättrigen Ueberzug. — 2. Man löst in der Siedhitze Dreifach-Schwefelscheel in kochendem wässrigen Einfach-Hydrothion-Baryt. Zweifach-Hydrothion-Baryt wird selbst beim Kochen nur langsam zersetzt. Die gelbe Lösung trocknet ohne Zeichen von Krystallisation ein. Ist sie mit Schwefelscheel übersättigt, so lässt sie einen braunen Firniss. BERZELIUS.

Scheel und Strontium.

A. *Scheelsaurer Strontian.* — a. *Einfach.* — Darstellung wie bei Baryt. — Ebenfalls wasserfrei. Weifs, zart anzufühlen, backt beim Glühen, wobei er lebhaft leuchtet, zusammen, und wird rauh und hart. Löst sich nicht in Wasser, gibt aber mit kochender wässriger Kleesäure eine Lösung, welche beim Erkalten durch Bildung eines Niederschlags milchig wird. ANTHON.

	Berechnung.		ANTHON.
SrO	52	30,23	30
WO^3	120	69,77	70
SrO, WO^3	172	100,00	100

b. *Zweifach.* — Wird wie das Barytsalz dargestellt. Weifses Pulver, welches beim Glühen Wasser verliert, und erst grau, dann bläulich, dann grün und zuletzt gelb wird.

Löst sich nicht in kaltem Wasser, aber völlig in heifser wässriger Phosphor- oder Klee-Säure. ANTHON.

	Geglüht.		ANTHON.		Gewässert.		ANTHON.
SrO	52	17,81	17,24	SrO	52	15,43	15
$2WO^3$	240	82,19	82,76	$2WO^3$	240	71,22	72
				4HO	45	13,35	13
$SrO,2WO^3$	292	100,00	100,00	+4Aq	337	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelstrontium.* — Der in Wasser vertheilte einfach-scheelsaure Strontian wird sehr leicht durch Hydrothion zersetzt. Die gelbe Lösung gibt beim Verdunsten citrongelbe strahlige Krystalle. Löst man in ihr noch mehr Schwefelscheel, so lässt sie beim Verdunsten einen braunen Syrup. BERZELIUS.

Scheel und Calcium.

A. *Scheelsaurer Kalk.* — Findet sich in der Natur als *Tungstein.* — Scheelsaures Kali oder Natron fällt den salzsauren Kalk vollständig, auch bei geringem Ueberschuss von Säure. ANTHON. Der Niederschlag ist ein weifses Pulver. — Xsystem des Tungsteins 4gliedrig. 2 Quadratoktaeder, ein spitzeres, *Fig.* 21, ein minder spitzes, *Fig.* 23. Bei ersterem ist e (oben) : e'' unten = 130° 20', bei letzterem = 113° 36'. HAUY. Spec. Gew. 6,04 KARSTEN. Härter als Flussspath. Farblos, durchsichtig. — Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten zu einem durchscheinenden Glase; löst sich leicht in Borax zu einem klaren Glase, welches *beim Erkalten* schnell milchweifs und krystallisch wird, und sich in der *inneren Flamme* selbst bei Zusatz von Zinn nicht färbt; liefert mit Phosphorsalz in der äufseren Flamme leicht ein wasserhelles Glas; dieses wird in der inneren Flamme grün, so lange es heifs ist, nach dem Erkalten blau; bei Zusatz von Zinn färbt es sich stärker grün, aber bei langem Blasen mit hinreichendem Zinn färbt es sich immer blasser grüngelb, weil Scheel reducirt wird. Mit kohlensaurem Natron bildet der Tungstein eine weifse aufgequollene, an den Kanten abgerundete Schlacke. BERZELIUS. — Salz- oder Salpeter-Säure ziehen aus dem gepulverten scheelsauren Kalk die Basis aus, unter Abscheidung gelber Scheelsäure. Kochendes Kali entzieht dem Pulver Scheelsäure. Unlöslich in Wasser.

			BERZELIUS.	BUCHOLZ u. BRANDES.	
	Tungstein.		Westmanland.	Schlackenwalde.	Zinnwald.
CaO	28	18,92	19,40	19,06	16,50
WO^3	120	81,08	80,42	78,00	76,50
Unreinigkeiten				2,00	5,54
CaO,WO^3	148	100,00	99,82	99,06	98,54

B. *Dreifach-Schwefelscheelcalcium.* — Wird wie die Baryumverbindung erhalten. — Blassgelbe, amorphe Masse, leicht in Wasser und Weingeist löslich. — Bildet mit uberschüssigem Schwefelscheel eine rothbraune, nicht krystallisirende Verbindung, aus deren Lösung Ammoniak ein hellgelbes Pulver niederschlagt. BERZELIUS.

Scheel und Magnium.

A. *Scheelsaure Bittererde.* — Kocht man Wasser mit Scheelsäure und kohlensaurer Bittererde, so gibt die Flüssigkeit beim Verdunsten kleine, glänzende, luftbeständige Schuppen, welche leicht in Wasser auflöslich sind, und den Geschmack der übrigen scheelsauren Salze zeigen. — Auch aus diesem Salze schlagen Säuren eine weifse, vielleicht 3fache Verbindung nieder.

B. *Dreifach-Schwefelscheelmagnium.* — Wird wie die Baryumverbindung bereitet. — Die Lösung, welche sich leicht an der Luft oxydirt, trocknet im Vacuum zu einem Firniss ein, leicht in Wasser und Weingeist löslich. — Wird die Lösung mit mehr Schwefelscheel beladen, so lässt sie beim Verdunsten eine braune amorphe Masse. Berzelius.

Scheel und Cerium.

Dreifach-Schwefelscheelcerium. — Die Lösung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums gibt mit Ceroxydulsalzen erst in 24 Stunden einen gelben Niederschlag. Berzelius.

Scheel und Yttrium.

Scheelsaure Yttererde. — Man fällt ein Yttererdesalz durch einfach-scheelsaures Natron. - Weifses Pulver, 11,6 Proc. Wasser haltend, also $YO, WO^3 + 2Aq$. Löst sich sehr wenig in Wasser, etwas mehr in wässrigem scheelsauren Natron. Berlin.

Scheel und Alumium.

Scheelsaure Alaunerde. — Einfach-scheelsaures Natron fällt die Alaunerdesalze vollständig. Anthon.

Die neutralen Salze der Yttererde, Süfserde und Alaunerde werden durch die Lösung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums nicht gefällt. Berzelius.

Scheel und Thorium.

Scheelsaure Thorerde. — Einfach- und zweifach-scheelsaures Kali oder Natron schlägt aus den Thorerdesalzen weifse Flocken nieder. Berzelius.

Scheel und Tantal.

Scheelhaltige tantalige Säure? — Durch Reduction einer scheelsäurehaltigen Tantalsäure. Der tantaligen Säure ähnlich, jedoch viel härter und fester, leicht zu poliren. Gahn, Berzelius u. Eggertz.

Scheel und Scheel.

A. *Scheelsaures Scheelsuboxydul-Kali.* — Wird wie die entsprechende Natronverbindung erhalten (II, 489). —

Kleine Nadeln, kupferfarbig, ins Violette, dem sublimirten Indig ähnlich. Liefert ein blaues Pulver mit Kupferreflex. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 67, 219).

B. *Dreifach-Schwefelscheelkalium mit scheelsaurem Kali.* — Wird bisweilen bei der Darstellung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums erhalten. — Auch bildet es sich beim Schmelzen eines Gemenges von einfach-scheelsaurem Kali mit Schwefel im bedeckten Tiegel. Die Auflösung liefert beim Verdunsten citrongelbe rectanguläre Tafeln, 4,5 Proc. Krystallwasser haltend. Verjagt man dieses durch Erhitzen, so wird das Salz undurchsichtig und dunkler gelb, und schmilzt dann beim anfangenden Glühen, und, bei abgehaltener Luft, ohne Zersetzung. In einem Strom Wasserstoffgas geglüht, erzeugt es kein Wasser. Es löst sich leicht in Wasser; die citrongelbe Lösung wird durch Säuren rothgelb oder roth gefärbt, und weder durch Manganoxydulsalze, noch durch Weingeist niedergeschlagen. 100 Th. entwässertes Salz liefern bei der Analyse 63,64 Scheelsäure und 49,09 schwefelsaures Kali, woraus sich ungefähr folgende Formel der krystallisirten Verbindung entnehmen lässt: $KS, WS^3 + KO, WO^3 + 4Aq$. Berzelius.

C. *Fluor-Scheelkalium mit scheelsaurem Kali.* — *Wolfram-Fluorkalium.* — $KF, WF^3 + KO, WO^3 + 2Aq$. — 1. Man fügt zu flusssaurer Scheelsäure so lange Kali, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen anfängt, und lässt die Flüssigkeit zum Krystallisiren verdunsten. Hierbei bleibt die Hälfte des Kaliums als Fluorkalium in der Mutterlauge: $2(WO^3, 3HF) + 4KO = KF, WF^3 + KO, WO^3 + 2KF + 6HO$. — 2. Man übersättigt scheelsaures Kali mit Flusssäure. $2(KO, WO^3) + 4HF = KF, WF^3 + KO, WO^3 + 4HO$. — Grofse, glänzende, der Boraxsäure ähnliche, luftbeständige, bitter und etwas metallisch schmeckende Schuppen. Diese zerfallen etwas über 100°, wobei sie 4,58 Procent Wasser verlieren, zu einem feinen Staub. Dieser kommt dann in der Glühhitze, und zwar (sobald Wasserdampf und Kieselerde abgehalten sind) ohne Zersetzung, in Fluss (wobei der Platintiegel rund herum durch Einwirkung der Flusssäure rothbraun wird), und gesteht beim Erkalten zu einer blassgrünlich gefärbten Masse. — Das krystallisirte Salz löst sich schwierig in kaltem, leichter in heifsem Wasser; es wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser oder wässriger Flusssäure und Abdampfen nicht zersetzt. Berzelius.

Krystallisirt.	Berechnung nach Berzelius.		Oder:		
KF	57,9	14,65	2 K	78,4	19,84
WF^3	152,1	38,49	2 W	192	48,58
KO	47,2	11,94	4 F	74,8	18,93
WO^3	120	30,37	4 O	32	8,10
2 Aq	18	4,55	2 Aq	18	4,55
	395,2	100,00		395,2	100,00

100 Th. der Verbindung lieferten Berzelius bei der Analyse: Kali 24,24, Scheelsäure 59,57, hypoth. trockne Flussäure 11,39, Wasser 4,80.

D. *Scheelsaures Scheelsuboxydul-Natron.* — $NaO, WO^3 + WO^2, WO^3$. — Man leitet über glühendes zweifach-scheelsaures Natron trocknes Wasserstoffgas, so lange dieses Wasser bildet, und zieht durch Wasser das einfach-scheelsaure Natron aus. Wöhler. — Hierbei verlieren 100 Th. 2fach-scheelsaures Natron im Mittel 1,576 Sauerstoff und bilden 1,82 Th. Wasser; oder es verlieren 2 At. 2fach-scheelsaures Natron 1 At. Sauerstoff und zerfallen dadurch in 1 At. einfach-scheelsaures Natron und in das Doppelsalz. $2(NaO, 2WO^3) + H = NaO, WO^3 + (NaO, WO^3 + WO^2, WO^3) + HO$. Malaguti. — Es bleibt ein goldgelbes, schweres Pulver ungelöst, welches aus kleinen Würfeln besteht, völligen Metallglanz hat, selbst beim Streichen mit dem Polirstahl auf Papier; als feines Pulver in Wasser aufgerührt, lässt es das Licht mit grüner Farbe durchfallen. (Nach Laurent liefert es ein blaues Pulver.) Lässt sich im luftleeren Raume ohne Schmelzung und ohne Zersetzung glühen. Wöhler.

			Oder:			Malaguti.	Wöhler.
NaO	31,2	8,14	Na	23,2	6,05	6,03	6,60
WO^2	112	29,23	3 W	288	75,16	74,33	73,89
$2 WO^3$	240	62,63	9 O	72	18,79	19,64	
	383,2	100,00		383,2	100,00	100,00	

Läuft, an der Luft geglüht, stahlblau an, und zerfliefst allmälig von aufsen nach innen fortschreitend, zu einer wasserhellen, nach dem Erkalten schmelzweifsen Masse von [dreifach-?] scheelsaurem Natron, welche den innern Theil des Doppelsalzes vor der Oxydation schützt; verhält sich eben so in Sauerstoffgas, zeigt jedoch in diesem schwache Feuerentwicklung. Wird durch Chlorgas erst beim Glühen zersetzt, unter schwachem Glimmen, in sich sublimirendes [scheelsaures] Chlorscheel und in ein lauchgrünes Gemenge von Chlornatrium und vieler, durch Scheelsuboxyd grün gefärbter Scheelsäure. Wird durch Schmelzen mit Schwefel völlig in Zweifach-Schwefelscheelnatrium (II, 484) zersetzt. Wöhler. 100 Th. Doppelsalz, mit Schwefel bei abgehaltener Luft geschmolzen, liefern 112,66 Schwefelscheelnatrium. Malaguti. $2(NaO, WO^3 + WO^2, WO^3) + 23S = 2(NaS, 3WS^2) + 9SO^2$; hiernach entsteht aus 1 At. $(NaO, WO^3 + WO^2, WO^3)$ 1 At. $(NaS, 3WS^2)$; ersteres wiegt 383,2, letzteres 423,2; es verhält sich 383,2 : 423,2 = 100 : 110,44, was mit Malaguti's Versuch stimmt. — Das Doppelsalz wird durch Flusssäure zersetzt und gelöst, nicht durch die übrigen Säuren, selbst nicht durch kochende Salpetersalzsäure, und auch nicht durch wässrige Alkalien. Wöhler.

E. *Fluor-Scheelnatrium mit scheelsaurem Natron.* — $NaF, WF^4 + NaO, WO^3$. — Krystallisirt minder deutlich und ist leichter in Wasser löslich, als die Kaliumverbindung. Berzelius.

Fernere Verbindungen des Scheels.

Mit Mangan, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Silber; nicht mit Gold und Platin. Diese Legirungen haben eine braune Farbe und sind meistens spröde.

NEUNZEHNTES CAPITEL.

MOLYBDÄN.

Scheele. *Opusc.* 1, 200.
Ilsemann. *Crell Ann.* 1787, 1, 407.
Heyer. *Crell Ann.* 1787, 2, 21 u. 124.
Hjelm. *Crell Ann.* 1790, 1, 39; — 1791, 1, 179, 248, 266, 353 u. 429; 2, 59; — 1792, 1, 260; 2, 358; — 1794, 1, 238.
Richter. *Ueber die neuern Gegenstände der Chemie.* 1, 49; 2, 97; 10, 86.
Hatchett. *Phil. Transact.* 1795, 323; auch *Crell Ann.* 1797, 1, 314, 417 u. 498.
Bucholz. *Scher. J.* 9, 485. — Ferner: *A. Gehl.* 4, 598.
Brandes. *Schw.* 29, 325 u. 331.
Berzelius. *Schw.* 22, 51. — *Ann. Chim. Phys.* 17, 5. — *Pogg.* 4, 153. *Pogg.* 6, 331 u. 369. — *Pogg.* 7, 261.

Wasserblei, Molybdänum, Molybdène.

Geschichte. Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure in dem bis dahin mit dem Reifsblei verwechselt gewesenen Wasserblei; Hjelm stellte aus ihr 1782 das Metall dar; Berzelius ermittelte die meisten seiner chemischen Verhältnisse.

Vorkommen. Nur in geringer Menge als Molybdänsäure (Molybdänocher), als Schwefelmolybdän (Wasserblei) und als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz). Die beim Verschmelzen der Kupferschiefer im Mansfeldschen sich bildenden Eisensauen halten 9 bis 28 Proc. Molybdän. Heine (*J. pr. Chem.* 9, 204).

Darstellung. 1. Durch heftiges Weifsglühen irgend eines Oxyds des Molybdäns, oder des molybdänsauren Ammoniaks, oder des sauren molybdänsauren Kali's im Kohlentiegel. Die Reduction erfolgt leicht, auch schon vor dem Löthrohre auf der Kohle unter kohlensaurem Natron, allein zur Zusammenschmelzung ist heftige Hitze nöthig. Berzelius. — 2. Man leitet über in einer Porcellanröhre weifsglühende Molybdänsäure, durch Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas, bis sich kein Wasser mehr erzeugt, und lässt den Apparat, während Wasserstoffgas hindurchzuströmen fortfährt, erkalten. Berzelius. — 3. Man bringt die Molybdänsäure vor das Knallgasgebläse, Clarke; — oder 4. in den Kreis der Children'schen Batterie (I, 376). Children.

Eigenschaften. Das nach (1) erhaltene Metall ist silberweifs, stark metallglänzend; hat ein spec. Gewicht von 7,5 HJELM, 8,62 BUCHOLZ; lässt sich in kleinen Theilchen breit drücken, ohne zu zerspringen; ritzt 12löthiges Silber. Schmilzt selbst im heftigsten Essenfeuer nur unvollkommen, so dass man es nur zu kleinen Massen vereinigt erhalten hat. BUCHOLZ. — Das nach (2) dargestellte Molybdän ist ein aschgraues, sich an der Luft nicht veränderndes, durch den Strich Metallglanz annehmendes, die Elektricität leitendes Pulver. BERZELIUS. Das nach (3) dargestellte ist silberweifs, das nach (4) stahlgrau.

Verbindungen des Molybdäns.

Molybdän und Sauerstoff.

Das Molybdän verliert an der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur nach einigen Tagen seinen Glanz; in ihr erhitzt, wird es braun, dann blau und endlich weifs, und zwar, bei hinlänglicher Erhitzung, unter Erglimmen, Rauchen, und Bildung krystallisirter Molybdänsäure. BERZELIUS. — Auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme ist das Molybdän unveränderlich; in der äufsern beschlägt es die Kohle ziemlich nahe theils mit durchsichtigen glänzenden Krystallschuppen, theils mit einem Pulver von Molybdänsäure, in der Hitze gelblich, nach dem Erkalten weifs. Dieser Beschlag lässt sich zwar durch die äufsere Flamme weiter treiben, lässt aber auf dem verlassenen Platze etwas dunkel kupferrothes Molybdänoxyd. PLATTNER. — Durch erhitzten Salpeter oxydirt sich das Molybdän mit Heftigkeit; durch erhitztes Kalihydrat nur langsam, unter Wasserstoffgasentwicklung. BERZELIUS. Es zersetzt in der Glühhitze den Wasserdampf, und bildet erst blaues Oxyd, dann Molybdänsäure. REGNAULT. Es löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas, in erhitztem Vitriolöl unter Entwicklung von schwefliger Säure, und zwar, bei kleineren Mengen dieser Säuren als Molybdänoxyd, bei gröfseren des Vitriolöls als blaues Oxyd, bei gröfseren der Salpetersäure als Molybdänsäure, die sich zum Theil absetzt; die mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischte Salpetersäure bewirkt schnell Oxydation und Lösung. Auch wässriges Chlor wirkt oxydirend und auflösend. Flusssäure, Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, kochendes wässriges Kali und Wasser wirken nicht oxydirend. BUCHOLZ, BERZELIUS.

A. *Molybdänoxydul.* MoO.

Bildung. Alle Metalle, die das Wasser zersetzen, entziehen bei Gegenwart einer wässrigen stärkeren Säure dem Molybdänoxyd und der Molybdänsäure soviel Sauerstoff, dass Molybdänoxydul entsteht.

Darstellung. Man bringt in eine Flasche Quecksilber nebst einem gleichen Maafse wässrigem salzsauren Molybdänoxyd,

welches freie Säure enthält, und fügt hierzu nach und nach, so wie die Wirkung aufhört, in einzelnen Tropfen, flüssiges Kaliumamalgam. Die Lösung wird erst grünlich, dann schwarz und undurchsichtig. Fangt das Oxydul an niederzufallen, und scheint das Kalium nur noch durch das Wasser oxydirt zu werden, so giefst man die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, schlägt das schwarze Oxydulhydrat durch Ammoniak nieder, wascht es aus, trocknet es im Vacuum über Vitriolöl, und glüht es dann bei abgehaltener Luft. Wäre keine überschüssige Salzsäure vorhanden, so würde Hydrat des Molybdänoxyds niederfallen, bevor es in Oxydul verwandelt ist, als dunkelbrauner, nicht als schwarzer Niederschlag. — 2. Man übersättigt eine concentrirte Lösung des molybdänsauren Ammoniaks, Kali's oder Natrons mit Salzsäure, bis die gefällte Molybdänsäure wieder gelöst ist, digerirt die Flüssigkeit mit Zink, wodurch sie erst blau, dann rothbraun, dann schwarz wird, giefst sie vom Zink ab, versetzt sie nur mit soviel Ammoniak, dass fast blofs das Molybdänoxydul niederfällt, filtrirt, wäscht nach dem Ablaufen der Flüssigkeit das Oxydulhydrat mehrmals mit ammoniakhaltendem Wasser, um das in kleiner Menge mit niedergefallene Zinkoxyd auszuziehen, dann mit reinem kalten Wasser, presst aus, und trocknet und glüht, wie oben. Es bleibt etwas Zinkoxyd beim Molybdänoxydul. — 3. Digerirt man geschmolzene oder sublimirte Molybdänsäure längere Zeit mit Salzsäure und Zink, so verwandelt sie sich, ohne sich fast im Geringsten zu lösen, gänzlich in wasserfreies Oxydul. — Das so erhaltene Oxydul oxydirt sich, vielleicht weil der Sauerstoff leicht wieder in die Poren dringen kann, die er verlassen hatte, an der Luft schnell, unter erst purpurfarbiger, dann blauer Färbung BERZELIUS.

Eigenschaften. Nach (1) oder (2) dargestellt, pechschwarz; nach (3) schwarz, und im Sonnenlicht dunkelmessinggelb, von der Krystallform der angewandten Molybdänsäure.

		Nach BERZELIUS.
Mo	48	85,71
O	8	14,29
MoO	56	100,00

(MoO = 598,52 + 100 = 698,52 BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch Kohle; durch Kalium.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Molybdänoxydulhydrat.* — Durch Fällung des salzssuren Molybdänoxyduls mit Ammoniak (s. oben); kann mit Wasser an der Luft gewaschen, muss aber im luftleeren Raume getrocknet werden, weil es sich beim Trocknen an der Luft, durch anfangende Oxydation, blasser färbt. — Schwarz. — Verliert, im luftleeren Raume erhitzt, allmälig sein Wasser; das zurückbleibende Oxydul zeigt dann nahe bei der Rothglühhitze ein lebhaftes, schnell vorübergehendes Erglimmen. BERZELIUS.

b. Die Säuren lösen nicht das trockne Oxydul, und nur schwierig sein Hydrat auf. Die *Molybdänoxydulsalze* sind in fester Gestalt dunkelgrau oder schwarz; ihre wässrige Lösung ist schwarz oder (besonders bei Ueberschuss von Säure) purpurfarben, und fast undurchsichtig, bei starker Verdünnung jedoch mit graubrauner Farbe durchsichtig. Sie schmecken rein zusammenziehend, nicht metallisch. Sie oxydiren sich an der Luft weniger leicht, als die Molybdänoxydsalze, und ihre wässrige Lösung lässt sich daher besser ohne Veränderung abdampfen. Hydrothion fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunschwarzes Schwefelmolybdän. Reine und kohlensaure Alkalien fällen schwarzes Oxydulhydrat, welches sich im Ueberschuss des kohlensauren Ammoniaks, wenig in dem des kohlensauren Kali's oder Natrons wieder löst. Phosphorsaures Natron fällt braunschwarzes phosphorsaures Molybdänoxydul. Hydrothion-Ammoniak fällt gelbbraunes Schwefelmolybdän, im Ueberschuss des Ammoniaksalzes löslich. War Zinkoxyd beigemischt, so bleibt dieses als Schwefelzink ungelöst. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt mit ihnen einen dunkelbraunen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe löslich. Auch Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt einen rothbraunen Niederschlag. Kleesäure ist ohne Wirkung.

B. *Molybdänoxyd.* MoO^2.

Braunes oder *violettbraunes Molybdänoxyd* von Bucholz.

Bildung und *Darstellung*. 1. Man erhitzt das Mylybdän kürzere Zeit gelinde an der Luft. Bucholz. — 2. Das Molybdänoxydul verbrennt an der Luft beim Erhitzen (und zwar, wenn es frei von Zinkoxyd ist, unter gelindem Verglimmen) zu Oxyd. Berzelius. — 3. Man glüht molybdänsaures Ammoniak heftig in einem verschlossenen Tiegel. Bucholz. Das so erhaltene Oxyd enthält Molybdänsäure beigemischt, welche ihm eine hellere Farbe ertheilt und sich durch wässriges Kali oder Flusssäure ausziehen lässt. Berzelius. — 4. Man löst geröstetes Schwefelmolybdän in wässrigem kohlensauren Natron, dampft ab, filtrirt die Flüssigkeit von den niedergefallenen Theilen ab, dampft zur Trockne ab, glüht, löst das farblose Salz in Wasser, wobei fremde Stoffe ungelöst bleiben, filtrirt, dampft ab, mengt den gepulverten Rückstand innig mit ½ Th. Salmiak, glüht im wohlbedeckten Tiegel, bis aller Salmiak verjagt ist, zieht das Kochsalz mit Wasser und die beigemischte Molybdänsäure mit kochendem verdünnten Kali aus, bringt aufs Filter, wäscht und trocknet. Berzelius.

Eigenschaften. Nach (4) bereitet: Im feuchten Zustande braunschwarz, im trocknen dunkelbraun und im Sonnenlichte purpurfarbig glänzend, Berzelius; nach (3): krystallische, metallglänzende, dunkelkupferfarbige Schuppen von 5,666 spec. Gewicht. Bucholz.

			Berzelius.	Bucholz.
Mo	48	75	75	73
2 O	16	25	25	27
MoO^2	64	100	100	100

(MoO^2 = 598,52 + 200 = 798,52. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch Kohle und Kalium zu Metall. Bleibt nach Berzelius unverändert beim Glühen im trocknen Chlorgas.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Molybdänoxydhydrat.* — Das gelbe Molybdänoxyd von Bucholz. — 1. Man fällt die wässrige Lösung des Zweifach-Chlormolybdäns durch Ammoniak. — 2. Man digerirt eine concentrirte Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure mit pulvrigem Molybdän, bis die sich zuerst blaufärbende Flüssigkeit dunkelroth geworden ist, und fällt durch Ammoniak. — 3. Man digerirt Salzsäure mit Kupfer und mit Molybdänsäure, bis diese gelöst ist, und fällt die entstandene salzsaure Lösung von Molybdänoxyd und Kupferoxyd durch stark vorwaltendes Ammoniak, welches das Kupferoxyd wieder löst, und wäscht mit Ammoniak-haltendem Wasser aus. — Der Niederschlag wird auf dem Filter zuerst mit wässrigem Salmiak, dann mit Weingeist gewaschen, welche viel weniger lösend wirken, als reines Wasser, dann ausgepresst, und, um die Oxydation zu vermeiden, im luftleeren Raume über Vitriolöl getrocknet. — Das Hydrat ist im frischgefällten Zustande rothbraun, nach dem Trocknen schwarzbraun. — Lässt, im Vacuum geglüht, das trockne braune Oxyd. — Der Luft dargeboten färbt es sich durch Bildung von etwas blauem Oxyd dunkler, und wird glänzend. Hieraus zieht Wasser zuerst blaues Oxyd mit etwas braunem aus, eine grüne Lösung bildend, und lässt das reinere Oxydhydrat. Berzelius.

β. *Wässriges Molybdänoxyd.* — Das Hydrat löst sich langsam und nicht reichlich in reinem Wasser auf. Die Auflösung ist gelb, bei völliger Sättigung dunkelroth, röthet Lackmus, schmeckt schwach herb, hinterher etwas metallisch, lässt das Hydrat bei Zusatz von Salmiak oder anderen Salzen fallen. In verschlossenen Gefäfsen wochenlang aufbewahrt, gelatinirt sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. An der Luft freiwillig verdunstend, gelatinirt sie zuerst, und trocknet dann zu einem braunschwarzen Hydrat ein, welches sich nicht mehr in Wasser löst, und diesem blofs das erzeugte blaue Oxyd abtritt. Berzelius.

b. Mit Säuren zu *Molybdänoxydsalzen.* Das geglühte Oxyd löst sich nicht in wässrigen Säuren; nur dem kochenden Vitriolöl und dem kochenden wässrigen Weinstein theilt es ein wenig mit, und dann nichts mehr, auch bei Erneuerung der Säure. Es löst sich nur langsam in schmelzendem 2fach-schwefelsauren Kali oder Natron. — Man löst entweder das Hydrat in den Säuren; oder man digerirt überschüssiges Molybdän mit der Säure, in welcher man es lösen will, und tröpfelt, wenn dieses nicht schon verdünnte Sal-

petersäure ist, von dieser so lange hinzu, bis die andere Säure mit Molybdänoxyd gesättigt ist; oder man digerirt überschüssiges Molybdän mit Molybdänsäure und mit der Säure, die das entstehende Oxyd lösen soll, z. B. mit Salzsäure, bis die blaue Farbe in Rothbraun übergegangen ist; oder man digerirt Kupfer mit Molybdänsäure und Salzsäure, welche dann Kupferoxyd und Molybdänoxyd zugleich löst. — Die Molybdänoxydsalze sind im wasserfreien Zustande fast schwarz, im wasserhaltigen roth und bilden mit Wasser rothbraune Auflösungen. Sie schmecken herb, etwas säuerlich, hinterher metallisch. Ihre wässrigen Lösungen haben Neigung, beim Erwärmen an der Luft, durch Oxydation, blau zu werden. Sie färben sich mit Zink schwarz und geben einen schwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat. Hydrothion fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunes Schwefelmolybdän. Sie geben mit Ammoniak oder Kali einen rostbraunen, in überschüssigem Alkali unlöslichen Niederschlag, der sich bei nicht zureichendem Ammoniak wieder in der Flüssigkeit löst, und der bei grofser Verdünnung nur dann erscheint, wenn durch Salmiakzusatz die Löslichkeit des Oxydhydrats in Wasser gehoben wird. Kohlensaures Kali und Natron erzeugen denselben Niederschlag, der sich jedoch in einem Ueberschuss derselben löst. Phosphorsaures Natron fällt sie braunweifs. Hydrothion-Ammoniak fällt gelbbraunes Schwefelmolybdän, im Ueberschuss des Ammoniaksalzes löslich. Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt einen dunkelbraunen Niederschlag, im Ueberschuss des Cyanmetalls nicht löslich. Galläpfeltinctur ertheilt den Molybdänoxydsalzen, neben wenig graubraunem Niederschlag, eine tief rothbraune Farbe. Kleesäure bewirkt keinen Niederschlag. — Unlösliche Molybdänoxydsalze, mit wässrigem Kali oder Natron übergossen, werden an der Luft bald zersetzt durch Bildung von molybdänsaurem Alkali. Berzelius.

Zwischen das so eben beschriebene braune Oxyd und die Molybdänsäure fallen, ihrem Sauerstoffgehalt nach, das olivengrüne und das blaue Oxyd, welche aber wohl nicht als eigenthümliche Oxydationsstufen, sondern als Verbindungen des braunen Oxyds mit verschiedenen Mengen von Molybdänsäure zu betrachten sind.

Olivengrünes Oxyd.

1. Digerirt man in einer verschlossenen Flasche bei 40 bis 60° 2 Th. gepulvertes Molybdän mit 1 Th. Molybdänsäure und sehr viel Wasser, so bildet sich nach einigen Tagen eine erst dunkelblaue, dann dunkelgrüne, sich dann nicht weiter verändernde Flüssigkeit, aus welcher Salmiakpulver das grüne Oxyd völlig niederschlägt, welches sich in reinem Wasser wieder löslich zeigt — 2. Löst man braunes und blaues Oxyd zugleich in Salzsäure, so fällt Ammoniak hieraus einen ähnlichen grünen Niederschlag, welcher mit Salmiak-haltendem Wasser gewaschen werden kann, aus welchem jedoch Wasser das blaue Oxyd zieht, das braune als Hydrat zurücklassend. Berzelius. Mit diesem

Oxyde kommt nach BERZELIUS's Vermuthung das durch Digestion des blauen Oxyds mit Molybdänpulver und Wasser erhaltene *hellblaue Oxyd* von BUCHOLZ überein.

Blaues Oxyd, BUCHOLZ's molybdänige Säure.

Bildung und *Darstellung.* 1. Man erhitzt das Metall oder das Oxydul oder braune Oxyd nicht zu lange an der Luft. — 2. Man setzt das Metall oder das Oxydhydrat, mit Wasser befeuchtet, längere Zeit der Luft aus, oder kocht es an der Luft mit Wasser. — 3. Man reibt 4 Th. Molybdänsäure mit 2 Th. Molybdän oder mit 3 Th. braunem Oxyd und mit wenig Wasser in der Wärme zu einem feinen Brei, kocht diesen mit Wasser aus, giefst ab, reibt das ungelöst Bleibende wieder, kocht mit frischem Wasser aus und dampft die erhaltenen blauen Lösungen bei abgehaltener Luft, oder in Berührung mit etwas Metall ab. BUCHOLZ. — 4. Man mischt wässriges zweifach-molybdänsaures Ammoniak mit zweifach-salzsaurem Molybdänoxyd, worauf die Flüssigkeit sogleich dunkelblau wird und das blaue Oxyd fallen lässt, welches man auf einem Filter sammelt. Durch dieses geht eine hellblaue Flüssigkeit, wenn das molybdänsaure Ammoniak, eine grüne, wenn das salzsaure Molybdänoxyd im Ueberschuss angewandt worden war. Man wäscht das Hydrat auf dem Filter zuerst mit Salmiak-haltendem Wasser aus, welches sich nur wenig färbt, dann mit Weingeist oder mit kaltem Wasser, die jedoch mehr lösen, und trocknet es an der Luft, wobei es sich nicht oxydirt. BERZELIUS.

Das auf eine dieser Weisen erhaltene Hydrat lässt sich durch Glühen im Vacuum vom Wasser befreien. BERZELIUS.

Das geglühte Oxyd ist fast schwarz. BERZELIUS.

Da das blaue Oxyd durch wechselseitige Zersetzung des zweifach-molybdänsauren Ammoniaks und des zweifach-salzsauren Molybdänoxyds entsteht, so muss es eine Verbindung sein von 1 At. (18 Proc.) Molybdänoxyd und 4 At. (82 Proc.) Molybdänsäure. $2(NH^3,2MoO^3) + MoO^2,2HCl = 2(NH^3,HCl) + MoO^2,4MoO^3$. Die Analyse durch Ammoniak gibt in der That dieses Verhältniss. BERZELIUS.

Zersetzungen. Ammoniak oder Kali entziehen dem Hydrat Molybdänsäure und lassen das Oxyd zurück; (sehr verdünntes Alkali löst das ganze Hydrat, und setzt erst beim Kochen das Oxyd ab;) es gibt daher kein molybdänigsaures Salz. Eben so wirken stärkere Säuren auf das geglühte Oxyd. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Hydrat des blauen Oxyds.* — Nach einer der 4 eben angegebenen Weisen darzustellen. Dunkelblaues Pulver, feinem Indig ähnlich; von bitterem, herben, metallischen Geschmacke, Lackmus stark röthend. BUCHOLZ.

β. Wässriges blaues Oxyd. — Das geglühte Oxyd theilt dem Wasser nur wenig blaue Färbung mit. Das Hydrat löst sich sehr reichlich in Wasser, besonders in heifsem, ohne dass sich beim Erkalten etwas absetzt. Aus der sehr dunkelblauen Lösung, die bei grofser Concentration Syrupconsistenz besitzt, BUCHOLZ, schlägt Salmiak den gröfsten Theil des Hydrats nieder, doch bleibt sie noch blassblau. Beim Abdampfen an der Luft wird sie durch Oxydation blasser. BERZELIUS.

b. Mit Säuren zu *Molybdänsäure-Oxydsalzen.* Die Säuren bilden mit dem blauen Hydrat dunkelblaue Auflösungen, welche beim Abdampfen syrup- oder extract-artige, dunkelblaue Massen liefern, und sich an der Luft, besonders in der Wärme, durch Oxydation entfärben. Kali entfärbt die blaue Lösung unter Fällung des braunen Oxydhydrats, bei grofser Verdünnung bleibt jedoch die Flüssigkeit blau; Salmiak fällt nur einige dieser Lösungen. BUCHOLZ, BERZELIUS.

c. In Weingeist ein wenig löslich.

C. *Molybdänsäure.* MoO^3.

Findet sich als *Molybdänocher.*

Bildung. 1. Beim fortgesetzten Erhitzen des Molybdäns, oder seiner niedrigeren Oxyde, oder des Schwefelmolybdans an der Luft. — 2. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben Körper. — 3. Beim Glühen des Metalls oder der Oxyde in Wasserdampf, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 356), oder mit Kalihydrat, Liebig (*Kastn. Arch.* 2, 57), unter Entwicklung von Wasserstoffgas.

Darstellung. 1. Man löst Molybdän oder dessen niedrigere Oxyde in überschüssiger Salpetersäure, und dampft die Lösung entweder a) zur Trockne ab, und glüht den Rückstand gelinde; oder b) man lässt sie freiwillig verdunsten und sammelt die sich dabei als weifses Pulver abscheidende Molybdänsäure auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie. Berzelius. — 2. Man digerirt Schwefelmolybdän mit Salpetersäure, bis seine graue Farbe zerstört ist, dampft ab, und befreit die erzeugte Molybdänsäure durch Waschen mit Wasser von der Salpeter- und Schwefel-Säure. Scheele. — 3. Man röstet feingepulvertes, reines, natürliches Schwefelmolybdän bei erst stärkerer, dann schwächerer Hitze, bis es in der Hitze gelb, in der Kälte weifs erscheint. — 4. Aus unreinem, mit Quarz u. s. w. gemengten Schwefelmolybdän hat man zuvor molybdänsaures Ammoniak zu bereiten. (s. dieses.) Dieses erhitzt man dann längere Zeit in einem offenen Tiegel so gelinde, dass es nicht schmilzt. Berzelius. — Eben so dient hierzu das aus Gelbbleierz dargestellte molybdänsaure Ammoniak. Wittstein.

Eigenschaften. Nach (1, b) bereitet: Weifse, leichte, porose Masse, im Wasser sich in feine, seidenglänzende Krystallschuppen zertheilend; nach dem Glühen, wobei es blofs ein Paar Procent nicht saures Wasser verliert, weifs und zart, wie Talk; oder nach dem Schmelzen graulich- oder gelblich-weifse, strahlige Masse; oder nach der Sublimation glänzende, farblose, durchsichtige Blätter und Nadeln. Spec. Gewicht 3,46 Bergman. Färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen citronengelb. Schmilzt in der Rothglühhitze (bei Gehalt an Alkali leichter) zu einer braungelben Flüssigkeit; verflüchtigt sich in verschlossenen Gefäfsen erst bei hoher Temperatur; an der Luft schon in der Schmelzhitze, als weifser Rauch, der sich über der geschmolzenen Säure zu einem krystallischen Sublimat verdichtet. Schmeckt scharf, metallisch. Röthet Lackmus. Sie verflüchtigt sich auf Platindrath in der blauen Flamme des Löthrohrs unter gelbgrüner Färbung derselben. Plattner. In der innern Flamme wird sie blau, dann braun; auf der Kohle schmilzt sie, zieht sich in dieselbe, und wird bei starkem Feuer zu, in der Kohle feinvertheiltem Metall reducirt, welches sich durch Schlämmen erhalten lässt. Berzelius.

			Berzelius.	Bucholz.
Mo	48	66,7	66,613	67 bis 68
3 O	24	33,3	33,387	33 ,, 32
MoO^3	72	100,0	100,000	100 100

(MoO^3 = 598,52 + 3 . 100 = 898,52. Berzelius)

Zersetzungen. 1. Durch Glühen mit Kalium oder Natrium (unter starker Feuerentwicklung), mit Kohle, mit Wasserstoffgas, durch Knallgasgebläse und durch starke galvanische Elektricität zu Metall. — 2. Durch Digeriren mit Salzsäure und Kaliumamalgam, Zink, oder andern, das Wasser zersetzenden Metallen in Oxydul. — 3. Durch Glühen in Verbindung mit Ammoniak, oder durch Digeriren mit Salzsäure und Molybdän oder Kupfer zu braunem Oxyd. — 4. Zu blauem Oxyd: Durch wenig Hydrothion bei Gegenwart von Wasser oder beim Erwärmen, unter Abscheidung von Schwefel; durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure; durch wässriges Hydriod unter Abscheidung von Iod und Bildung einer erst grünen, dann blauen Lösung; durch kochende Salzsäure unter Entwicklung von Chlor; durch Stickoxydgas, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung salpetriger Säure, Kastner (*Kastn. Arch.* 26, 465); durch salzsaures Zinnoxydul unter Bildung von Zinnoxyd; durch Digestion mit Wasser und mit Molybdän. — 5. Zu Schwefelmolybdän durch überschüssiges Hydrothion, bei Gegenwart von Wasser oder beim Erhitzen. — Molybdänsäure, mit Molybdän geschmolzen, bleibt unverändert. Berzelius.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wassrige Molybdänsäure.* — Die Molybdänsäure löst sich nach Bucholz in 500 Th. kaltem, in weit weniger heifsem, nach Hatchett in 960 Th. heifsem Wasser auf. Die Lösung wird durch Einfach-Cyaneisenkalium nur bei Zusatz einer stärkeren Säure roth gefällt

b. Mit stärkeren Säuren. Die Affinität der Molybdänsäure zu den übrigen Säuren ist sehr gering. Nach dem Glühen ist sie nur in kochendem wässrigen Weinstein ein wenig löslich; vor dem Glühen auch in einigen andern wässrigen Säuren. Die so erhaltenen Auflösungen sind theils farblos, theils gelb oder bräunlich. Sie werden durch Zink oder Zinn erst blau, dann grün, dann, unter Fällung von Molybdänoxydul, schwarz gefärbt; durch Digestion mit Kupfer dunkelroth. Salzsaures Zinnoxydul gibt einen grünblauen, in Salzsäure mit grünlicher Farbe löslichen Niederschlag. Hydrothion in geringerer Menge färbt sie blau; in gröfserer erzeugt es einen schwarzbraunen Niederschlag (Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und Schwefel, Berzelius); die darüber stehende Flüssigkeit ist grün und setzt nach längerer Zeit, schneller beim Erhitzen, noch braunes Schwefelmolybdän ab; doch bleibt etwas Molybdän gelöst. Hält die Lösung nur sehr wenig Molybdänsäure, so gibt sie mit überschüssigem Hydrothion eine grüne Flüssigkeit, die erst bei län-

gerem Stehen oder beim Erhitzen braunes Schwefelmolybdän absetzt. Gleich dem Hydrothion verhält sich das Hydrothion-Ammoniak. Bucholz, Berzelius. — Einfach-Cyaneisenkalium erzeugt einen dicken, rothbraunen, im überschüssigen Cyanmetall, so wie in Ammoniak löslichen Niederschlag, Berzelius, Anderthalb-Cyaneisenkalium einen etwas helleren, ebenfalls in Ammoniak löslichen, H. Rose, und Galläpfeltinctur einen grünen, Smithson.

c. Mit den salzfähigen Basen erzeugt sie die *molybdänsauren Salze, Molybdates.* Sie treibt aus wässrigen kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Sie bildet vorzüglich einfach- und zweifach-saure Salze. Die Salze sind meistens farblos oder gelb; sie schmecken, wenn sie in Wasser löslich sind, schwach metallisch. Sie sind feuerbeständig, wenn die Basis nicht flüchtig ist. Bei Gegenwart von wenig Wasser scheidet concentrirte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, in sehr kleiner Menge zugefügt, weifse käsige Molybdänsäure aus ihnen ab, welche sich in einem geringen Ueberschusse dieser Säuren oder in viel Wasser wieder löst; Phosphor- und Klee-Säure bewirken nicht diese Abscheidung. Die mit stärkeren Säuren übersättigten molybdänsauren Salze zeigen nach Berzelius die so eben unter b angeführten Verhaltnisse. Die molybdänsauren Salze [das molybdänsaure Ammoniak, nicht das molybdänsaure Kali, Gm.] geben beim Erhitzen mit Vitriolöl sogleich, oder nach dem Erkalten, eine blaue Masse. Smithson. Die Salze liefern in der innern Löthrohrflamme auf der Kohle mit kohlensaurem Natron metallisches Molybdän, oder eine Legirung desselben mit dem Metall der Basis; Borax und Phosphorsalz färben sie in der innern Flamme braun. — Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den fixen Alkalien lassen, mit Salmiak gemengt und geglüht, Molybdänoxyd neben, durch Wasser ausziehbarem, Chlormetall. Berzelius. Die gelösten molybdänsauren Alkalien geben mit wenig salzsaurem Zinnoxydul eine blaue Färbung; mit mehr einen schmutzig-blauen Niederschlag, in Vitriolöl mit schön blauer Farbe löslich; mit noch mehr Zinnsalz einen schmutziggrünen, in Vitriolöl mit schön grüner Farbe löslich. — Nur das molybdänsaure Ammoniak, Kali und Natron ist leicht in Wasser löslich, die übrigen Salze lösen sich schwierig oder nicht in Wasser. Die in Wasser gelösten molybdänsauren Salze der löslichern Alkalien farben sich durch Hydrothion gelb, unter Bildung von Dreifach-Schwefelmolybdänmetall, und geben dann mit Säuren einen braunen Niederschlag von Dreifach-Schwefelmolybdän; sie fällen die Salze der erdigen Alkalien und Erden mit weifser und die der schweren Metalloxyde mit verschiedenen Farben, z. B. die des Bleioxyds oder Silberoxyds mit weifser, die des Eisenoxyds mit gelblicher, die des Quecksilberoxyduls mit

gelbweifser. Berzelius. Mit Galläpfeltinctur geben sie nach Smithson einen rothgelben Niederschlag, der bei Säurezusatz grün wird. [Das Gemisch ist dunkelrothbraun, aber klar; ein Tropfen Salzsäure macht dann einen dicken schmutzig-braunen Niederschlag, welcher sich durch mehr Säure in zarte, rothbraune Flocken verwandelt.]

Kein Oxyd des Molybdäns ist mit Kohlensäure verbindbar. Berzelius.

Molybdän und Boron.

A. *Boraxsaures Molybdänoxydul.* — Dunkelgrauer, beim Trocknen schwarz werdender, nicht in Wasser, wenig in wässriger Boraxsäure löslicher Niederschlag. Berzelius.

B. *Boraxsaures Molybdänoxyd.* — a. Salzsaures Molybdänoxyd gibt mit boraxsaurem Ammoniak einen rostgelben, nicht in Wasser löslichen Niederschlag. — b. Das Molybdänoxydhydrat löst sich in siedender Boraxsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen zur Gallerte gesteht, das neutrale Salz absetzend. Berzelius.

C. *Boraxsaure Molybdänsäure.* — Boraxsäure löst beim Kochen mit Wasser die Molybdänsäure auf, und bildet, wenn die letztere vorwaltet, eine, gleich Terpenthin, klebrige, undurchsichtige Flüssigkeit. Die Auflösung wird beim Erkalten milchig, und gibt ein farbloses Filtrat, welches beim Abdampfen farblose, durch Weingeist in ein gelbes Pulver und in sich auflösende (sehr wenig Molybdänsäure haltende) Boraxsäure zu zersetzende Krystalle lässt. Berzelius.

Molybdän und Phosphor.

A. *Phosphor-Molybdän.* — Von Pelletier dargestellt, aber nicht genauer untersucht.

B. *Phosphorsaures Molybdänoxydul.* — a. *Halb.* — Man fällt salzsaures Molybdänoxydul durch gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron. Dunkelgrauer Niederschlag, im Ueberschuss des salzsauren Molybdänoxyduls löslich.

b. *Saures.* — Die Auflösung des Oxydulhydrats in wässriger Phosphorsäure gibt beim Abdampfen eine dunkelpurpurne, syrupartige, zerfliefsende, in Ammoniak mit schwarzbrauner Farbe lösliche Masse. Berzelius.

C. *Phosphorsaures Molybdänoxyd.* — a. *Einfach.* — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Ammoniak fällt aus 2fach-salzsaurem Molybdänoxyd hellrothe Flocken, wobei die Flüssigkeit durch etwas, gelöst bleibendes, Salz gelb gefärbt bleibt.

b. *Saureres.* — Die gesättigte Auflösung des Molybdänoxydhydrats in wässriger Phosphorsäure trocknet beim frei-

willigen Verdunsten zu einer rothen, durchsichtigen, zähen, nicht krystallischen Masse ein, in Ammoniak mit rother Farbe löslich, aber nach 1 Stunde wieder gröfstentheils daraus niederfallend. BERZELIUS. — Eine ähnliche Verbindung erhielt BUCHOLZ beim längeren, zuletzt bis zum Glühen gesteigerten, Erhitzen von Molybdän mit Phosphorsäure als eine graublaue, sehr sauer und hinterher metallisch schrumpfend schmeckende, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliche Masse.

D. *Phosphorsaure Molybdänsäure.* — a. *Basischere.* — Noch feuchte Molybdänsäure bildet, mit wenig wässriger Phosphorsäure digerirt, ein citrongelbes, nicht in Wasser lösliches Salz. BERZELIUS.

b. *Saurere.* — Bei gröfserem Verhältniss der wässrigen Phosphorsäure löst sich in der Wärme das zuerst gebildete Salz a zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen eine zähe, nicht krystallische, wasserhelle, sehr herb schmeckende, leicht in Wasser und in Weingeist lösliche Masse lässt. Die weingeistige Lösung ist gelb, wird beim Verdunsten blau und lässt einen braunen, undurchsichtigen Rückstand, der sich in Wasser wieder mit blauer Farbe löst. BERZELIUS.

Molybdän und Schwefel.

A. *Zweifach-Schwefel-Molybdän.* — *Molybdänsulfuret.* — Findet sich als *Wasserblei* oder *Molybdänglanz.* — Bleibt zurück beim Erhitzen der höheren Schweflungsstufen des Molybdäns. Bildet sich beim Glühen der Molybdänsäure mit Schwefel. — Xsystem des natürlichen 6gliedrig; *Fig.* 135 u. 138; leicht spaltbar nach p. Spec. Gew. 4,6; weicher als Kalkspath; milde und fettig anzufühlen. Bleigrau, metallglanzend; färbt auf Porcellan grünlich ab. — Das künstliche ist ein schwarzes, glanzendes Pulver.

	Wasserblei.		BUCHOLZ.	BRANDES.	SEYBERT.
Mo	48	60	60	59,6	59,42
2S	32	40	40	40,4	39,68
MoS^2	80	100	100	100,0	99,10

Es ist bei abgehaltener Luft auch in hoher Hitze unschmelzbar und unveränderlich, und wird nach H. ROSE beim Glühen in trocknem Wasserstoffgas nicht zersetzt. — An der Luft erhitzt, wird es zu Molybdänsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Vor dem Löthrohr auf Kohle entwickelt es schweflige Säure, beschlägt die Kohle gelbweifs, verbrennt aber sehr schwierig und unvollständig, BERZELIUS; an Platindrath färbt es die äufsere Flamme zeisiggrün. KOBELL. Färbt die mit Salpeter versetzte Boraxperle in der innern Flamme dunkler, in der äufsern heller braun. — Zersetzt den Wasserdampf in der Rothglühhitze wenig, in stärkerer mehr. REGNAULT. — Verpufft mit Salpeter zu molybdänsaurem Kali. Löst sich leicht in erwärmter Salpetersalzsäure als Molybdän- und Schwefel-

Säure. Wird durch Salpetersäure leicht oxydirt. Löst sich in kochendem Vitriolöl, unter Entwicklung von schwefliger Säure, zu einer blauen Flüssigkeit. BERZELIUS. Das Verhalten gegen Bleioxyd in der Glühhitze s. bei BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 251).

B. *Dreifach-Schwefel-Molybdän.* — *Molybdänsulfid, Molybdänschwefel.* — Bildet sich bei der Zersetzung der Molybdänsäure durch Hydrothion. — 1. Man sättigt die concentrirte Lösung eines molybdänsauren Salzes mit Hydrothion, fügt hierzu eine stärkere Säure im Ueberschuss, digerirt mit derselben den Niederschlag, um das etwa mit niedergerissene Hydrothion-Alkali zu zersetzen, und wäscht mit Wasser aus, welches jedoch wieder eine kleine Menge löst. — 2. Man fällt die Auflösung der Molybdänsäure in einem doppelt-hydrothionsauren Alkali durch eine stärkere Säure. Das so gefällte Schwefelmolybdän hält leicht Schwefel oder Molybdänsäure beigemengt. — Im feuchten Zustande rothbraun; nach dem Trocknen schwarzbraunes Pulver, welches auf Porcellan oder Papier einen schwarzbraunen Strich gibt. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
Mo	48	50	49,72
3 S	48	50	50,28
MoS^3	96	100	100,00

Verliert, bei abgehaltener Luft erhitzt, das dritte At. Schwefel und wird zu stark metallglänzendem Zweifach-Schwefelmolybdän. Bildet, feucht der Luft dargeboten, etwas Schwefelsäure, die das Papier des Filters mürbe *macht.* Löst sich schwierig, aufser beim Kochen, in concentrirter Kalilauge, wobei es theilweise in KS, MoS^4 verwandelt wird. — Löst sich etwas in Wasser, besonders in heifsem, mit dunkelgelber Farbe. BERZELIUS. In der Lösung lässt sich auch $MO^3, 3HS$ annehmen.

Das Dreifach-Schwefelmolybdän vereinigt sich mit basischeren Schwefelmetallen zu *Dreifach-Schwefelmolybdänmetallen* oder *Sulfomolybdaten* oder *molybdänschwefligen Salzen.* Sie halten auf 1 At. basisches Schwefelmetall 1 bis 3 At. Schwefelmolybdän. — a. Die in Wasser löslichen Verbindungen dieser Art erhält man: 1. Indem man durch die concentrirte Lösung eines molybdänsauren Salzes Hydrothion leitet und abdampft. Bei verdünnter Lösung erfolgt die Absorption langsamer. — (z. B.: $KO, MoO^3 + 4HS = KS, MoS^3 + 4HO$). — Die Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbrothe, oder, bei Eisengehalt, rothbraune Farbe an. — 2. Indem man Dreifach-Schwefelmolybdän in einem wässrigen Schwefelmetall (oder Hydrothion-Alkali) löst. Ist es ein Zweifach-Hydrothion-Alkali, so erfolgt die Auflösung unter Entwicklung von Hydrothion, und in der Kälte nur langsam. Beim Kochen des Zweifach-Schwefelmolybdäns mit einem wässrigen Alkali, besonders mit Baryt, Strontian oder Kalk, und Schwefel entsteht zuerst Zweifach-Schwefelalkalimetall, dann die Verbindung des Einfachschwefelalkalimetalls mit Dreifachschwefelmolybdän.

— b. Die unlöslichen Verbindungen erhält man durch Fällen der löslichen Verbindungen mit den Erd- und schweren Metall-Salzen.

Die in Wasser löslichen Verbindungen sind zum Theil krystallisirbar, und dann öfters bei auffallendem Lichte grün, bei durchfallendem roth; die übrigen sind schön roth, jedoch bei Ueberschuss von Schwefelmolybdän dunkler und bei Eisengehalt braun.

Die Dreifachschwefelmolybdänmetalle zersetzen sich ganz oder gröfstentheils, bei abgehaltener Luft geglüht; entweder nimmt das andere Schwefelmetall das dritte At. Schwefel des Schwefelmolybdäns auf, wenn es dessen fähig ist, und es bildet sich ein Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und einem andern, durch Wasser ausziehbaren, Zweifach-Schwefelmetall (so bei Kalium und Natrium, bei welchen zugleich die Zersetzung der Verbindung, auch in heftiger Glühhitze, unvollständig bleibt); oder das dritte At. Schwefel entweicht als Dampf, und es bleibt eine Verbindung oder ein Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und dem andern Einfach-Schwefelmetall.

Nur die Verbindungen des Dreifach-Schwefelmolybdäns mit den Schwefelmetallen der Alkalien und der Bittererde sind in Wasser löslich, und zwar mit rother, bei Ueberschuss des Schwefelmolybdäns mit bräunlicher, bei Ueberschuss des andern Schwefelmetalls mit rothgelber Farbe. (In diesen Lösungen lässt sich auch ein Hydrothion-Doppelsalz annehmen, z. B. in der Lösung der Kaliumverbindung, durch Zersetzung von 4 At. Wasser: $KO, HS + MoO^3, 3HS$). — Kocht man diese Lösungen längere Zeit bei abgehaltener Luft, so setzen sie, besonders, wenn in ihnen das Dreifach-Schwefelmolybdän vorwaltet, (unter Entwicklung von Hydrothiongas) Zweifach-Schwefelmolybdän und eine Verbindung des basischen Schwefelmetalls mit Vierfach-Schwefelmolybdän ab. — An der Luft halten sich diese Lösungen ziemlich gut, wenn sie concentrirt sind, und auf 1 At. des andern Schwefelmetalls mehr als 1 At. Schwefelmolybdän enthalten. Waltet dagegen das Schwefel-Alkalimetall (oder Hydrothion-Alkali) vor, oder ist freies Alkali vorhanden, oder ist die Lösung verdünnt, so färbt sie sich allmälig dunkler unter Bildung von unterschwefligsaurem Alkali und einer Verbindung des Schwefelalkalimetalls mit überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän; diese zersetzt sich dann auch, wiewohl sehr langsam, unter Absatz von Dreifachschwefelmolybdän, und die darüber stehende blaue Flüssigkeit hält Alkali, theils in Verbindung mit Säuren des Schwefels, theils mit Molybdänsäure und blauem Molybdänoxyd. — Säuren schlagen aus diesen wässrigen Lösungen, unter Entwicklung von Hydrothion, Dreifach-Schwefelmolybdän nieder. — Metalloxyde, welche leicht ihren Sauerstoff verlieren, bilden

mit diesen Lösungen molybdänsaures Alkali und ein neues Schwefelmetall, welches mit dem unzersetzt bleibenden Theil des Dreifach-Schwefelmolybdäns in Verbindung tritt. Berzelius.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdän.* — *Molybdänübersulfid* oder *Uebermolybdänschwefel* von Berzelius. — Man sättigt zweifach-molybdänsaures Kali mit Hydrothion, kocht die fast schwarze Flüssigkeit, welche KS, MoS^3 gelöst und eine Verbindung von KS mit überschüssigem MoS^3 in sich vertheilt enthalt, einige Stunden in einer Retorte, wobei sich Hydrothion entwickelt und der Niederschlag zunimmt, filtrirt nach dem Erkalten, trennt, so weit dieses geht, durch Abschlämmen das leichtere schwarze Pulver des Zweifach-Schwefelmolybdäns von den rothen Krystallschuppen des Vierfach-Schwefelmolybdänkaliums, wäscht diese auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende mit Salzsäure nicht mehr schwarzbraun, sondern roth gefällt wird, löst dann die auf dem Filter befindlichen rothen Schuppen in kochendem Wasser, wobei Zweifach-Schwefelmolybdän zurückbleibt, fällt die erhaltene dunkelrothe Auflösung durch überschüssige Salzsäure, und wäscht das niedergeschlagene Vierfach-Schwefelmolybdän auf dem Filter aus. Berzelius.

Das frisch gefällte Vierfach-Schwefelmolybdän ist ein dunkelrother, durchscheinender, voluminoser Niederschlag; dieser schrumpft beim Trocknen bedeutend ein, zu einer grauen, metallglänzenden, grobkörnigen Masse, welche, mit Wasser gerieben, ein zimmetbraunes Pulver liefert. Berzelius.

			Berzelius.
Mo	48	42,86	
4 S	64	57,14	56,07 bis 55,8
MoS^4	112	100,00	

Gibt, für sich destillirt, etwas schweflige Säure und Wasser (daher auch Berzelius bei der Analyse zu wenig Schwefel erhielt), dann Schwefel, und lässt Zweifach-Schwefelmolybdän. Ist weder durch kochendes Wasser, noch durch Säuren zersetzbar. Berzelius.

Das Vierfach-Schwefelmolybdän ist mit basischeren Schwefelmetallen verbindbar zu *Vierfach-Schwefelmolybdänmetallen* oder *Supersulfomolybdaten* oder *molybdänüberschwefligen Salzen.* — *Darstellung.* 1. Auf dem bei der Bereitung des Vierfach-Schwefelmolybdäns (s. oben) angegebenen Wege. — 2. Beim Kochen von überschüssigem Zweifachschwefelmolybdän mit concentrirter Kalilauge und Filtriren nach dem Erkalten erhält man eine schwachgefärbte Flüssigkeit und auf dem Filter ein Gemenge von Zweifachschwefelmolybdän und Vierfachschwefelmolybdän-

kalium, welches letztere sich durch kochendes Wasser ausziehen lässt. — 3. Durch doppelte Affinität.

Die Vierfachschwefelmolybdänmetalle sind pulvrig, selten krystallisch; bald roth, bald rothgelb.

Sie werden sämmtlich beim stärkeren Erhitzen für sich zersetzt. Blofs die Verbindungen des Vierfach-Schwefelmolybdäns mit Schwefel-Ammonium, -Kalium, -Natrium, -Lithium sind in Wasser löslich, zwar kaum in kaltem, aber in heifsem mit tief rother Farbe, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen; und diese Lösungen lassen, mit stärkeren Säuren versetzt, unter Entwicklung von Hydrothion, Vierfach-Schwefelmolybdän fallen. Berzelius. Nimmt man in der wässrigen Lösung ein Hydrothion-Doppelsalz an, so müsste dieses eine bis jetzt unbekannte Oxydationsstufe des Molybdäns, MoO^4, enthalten: z. B. $KS, MoS^4 + 5HO = KO, HS + MoO^4, 4HS$.

D. *Schwefelsaures Molybdänoxydul.* — a. *Basisch.* — 1. Man bringt zu wässriger Schwefelsaure überschüssiges Molybdänoxydulhydrat. — 2. Man zersetzt das abgedampfte neutrale Salz durch Wasser. — 3. Man fügt zu der sauren Lösung von c etwas Ammoniak. — Graubraun, aufgequollen, nicht in Wasser löslich.

b. *Neutrales.* — Man reibt das trockne Oxydulhydrat mit einer angemessenen Menge Vitriolöl. — Pechschwarze, zähe Masse; wird durch Wasser in zurückbleibendes basisches und sich lösendes saures Salz zersetzt.

c. *Saures.* — Durch Zersetzen von b mit Wasser; oder durch Auflösen des Oxydulhydrats in wässriger Schwefelsäure. Die fast schwarze Lösung gibt beim Abdampfen eine schwarze, zähe, nicht krystallische Masse. Diese verwandelt sich beim stärkeren Erhitzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure, erst in schwefelsaures Molybdänoxyd, dann in eine blaue Verbindung von Schwefelsäure mit dem blauen Oxyd. Das saure Oxydulsalz, mit noch mehr Schwefelsäure gemischt und sich selbst überlassen, nimmt eine Purpurfarbe an. Berzelius.

E. *Schwefelsaures Molybdänoxyd.* — Man löst das Molybdän in erhitztem Vitriolöl, oder, unter Zusatz von Salpetersäure, in verdünnter Schwefelsäure; oder man löst das Molybdänoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure; oder man erhitzt salzsaures Molybdänoxyd mit Schwefelsäure. — Das trockne Salz ist schwarz; es färbt sich beim Abdampfen in zu hoher Temperatur hellblau; es löst sich in Wasser mit rother Farbe. Berzelius.

F. *Schwefelsaure Molybdänsäure.* — a. *Basischere.* — Durch Kochen von verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger Molybdänsäure erhält man eine trübe, milchige Flüssigkeit, welche beim Erkalten gelatinirt und hellgelbe Flocken einer gleichsam basischen Verbindung absetzt, welche sich

wenig in Wasser und nicht in Weingeist löst, durch diesen jedoch grün gefärbt wird. BERZELIUS.

b. *Saurere.* — Die Lösung von nicht überschüssiger Molybdänsäure in verdünnter Schwefelsäure ist hellgelb und trocknet zu einer citrongelben, krystallischen, an der Luft zerfliefsenden, jedoch nur zum Theil in Wasser löslichen Masse ein. BERZELIUS. — Die Auflösung der Molybdänsäure in Schwefelsäure gibt beim Verdunsten keine Krystalle; zersetzt man dagegen molybdänsauren Baryt durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure, so erhält man beim Verdunsten der Lösung über Vitriolöl Krystalle. ANDERSON (*Jahresber.* 22, 161).

			ANDERSON.
MoO^3	72	34,29	32,8
$3SO^3$	120	57,14	57,3
$2HO$	18	8,57	9,9
$MoO^3,3SO^3+2Aq$	210	100,00	100,0

Molybdän und Iod.

A. *Gewässertes Einfach-Iodmolybdän* oder *Hydriod-Molybdänoxydul.* — Das Iod wirkt nicht auf glühendes Molybdän. Durch Auflösen des Oxydulhydrats in wässrigem Hydriod erhält man eine Verbindung, welche sich in allen Stücken wie salzsaures Molybdänoxydul verhält. BERZELIUS.

B. *Gewässertes Zweifach-Iodmolybdän,* oder *Zweifach-Hydriod-Molybdänoxyd.* — Das Oxydhydrat gibt mit wässrigem Hydriod eine rothe Auflösung. Diese lässt, an der Luft freiwillig verdunstend, einen krystallischen Rückstand, welcher bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem braun ist, sich beim Erhitzen in entweichendes Hydriod und bleibendes Oxyd zersetzt, und völlig in Wasser löslich ist. BERZELIUS.

Molybdän und Chlor.

A. *Einfach-Chlormolybdän.* — Fast glühendes Molybdän absorbirt den Dampf des Zweifach-Chlormolybdäns, den man darüber leitet, und verwandelt sich in eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelrothe Masse. Aus dieser zieht Wasser nur wenig salzsaures Molybdänoxydul mit schwacher Purpurfarbe; das übrige rothe Einfach-Chlormolybdän ist in kochendem Wasser und in Salzsäure unauflöslich, zerfällt aber durch wässriges Kali in salzsaures Kali und reines Molybdänoxydulhydrat. In einer lufthaltigen Röhre geglüht, die in eine feine Spitze ausgezogen ist, sublimirt es sich als eine dunkelziegelrothe, verworren krystallisirte Masse, welche (bis auf etwas durch die Luft erzeugtes Zweifach-Chlormolybdän), gleich dem nicht sublimirten, nicht in Wasser löslich, aber ebenfalls durch Kali

zersetzbar ist. — Dagegen liefert das rothe Einfachchlormolybdän beim Glühen im luftleeren Raum ein dunkelgrünes, in Wasser zu salzsaurem Molybdänoxydul lösliches Sublimat, welches ganz dieselbe Zusammensetzung hat, wie die rothe Verbindung. Also 2 isomere Modificationen, wie beim Chlorchrom. BERZELIUS.

Gewässertes Einfachchlormolybdän oder *salzsaures Molybdänoxydul.* — Man sättigt wassrige Salzsäure mit Oxydulhydrat. Die sehr dunkelbraune Auflösung gibt beim Abdampfen eine schwarze, zuerst zähe, dann rissige Masse, die wieder gröfstentheils in Wasser löslich ist, aber beim weitern Austrocknen im luftleeren Raume, unter Verlust von Salzsäure und Wasser, in eine schwarze, pulverige, nicht in Wasser lösliche Verbindung von Molybdänoxydul und Einfach-Chlormolybdän zerfällt. BERZELIUS.

B. *Zweifach-Chlormolybdän.* — Chlorgas wirkt nicht auf kaltes Molybdän. Erhitzt man das Molybdän gelinde in Chlorgas, welches frei von Luft ist, so zeigt sich auf seiner Oberfläche eine bald vorübergehende Feuererscheinung, und es bildet sich ein sehr dunkelrother Dampf, welcher sich zu schwarzgrauen, metallglänzenden, dem Iod sehr ähnlichen Krystallen verdichtet. Das Zweifach-Chlormolybdän ist sehr leicht schmelzbar, gesteht beim Erstarren wieder krystallisch; sublimirt sich bei gelinder Hitze; raucht an der Luft und zerfliefst dann; löst sich in Wasser mit heftiger, bis zum Kochen gehender, Wärmeentwicklung. Liefert, in einem lufthaltigen Gefäfse aufbewahrt, durch Absorption von Sauerstoff, allmälig ein weifses Sublimat von molybdänsaurem Dreifach-Chlormolybdän. [Sollte hierbei zugleich freies $MoCl^3$ entstehen? $6 MoCl^2 + 6 O = MoCl^3, 2 MoO^3 + 3 MoCl^3$.] Es ist mit Salmiak (nicht mit Chlor-Kalium oder -Natrium) verbindbar. BERZELIUS.

Gewässertes Zweifachchlormolybdän oder *zweifachsalzsaures Molybdänoxyd.* — 1. Das an der Luft zerfliessende Zweifach-Chlormolybdän bildet eine zuerst schwarze, dann blaugrüne, dann, bei stärkerem Wasserzutritt, grüngelbe, dann tief dunkelrothe, dann rostfarbene und endlich gelbe Flüssigkeit. — 2. Auch kann man das Oxydhydrat in Salzsäure oder das Molybdän in Salzsäure, der man Salpetersäure zutröpfelt, lösen. — Die concentrirte Lösung hält sich an der Luft ziemlich, und lässt beim Abdampfen schwarzes Zweifachchlormolybdän; die verdünnte färbt sich an der Luft durch Oxydation erst grün, dann blau. BERZELIUS.

Eine solche Auflösung des blauen Molybdänoxyds in Salzsäure erhält man auch durch Behandeln des Metalls mit wässrigem Chlor, durch Erhitzen der salzsauren Molybdänsäure mit Molybdän, Molybdänoxydul, Molybdänoxyd, Zink, Zinn oder Weingeist, oder durch Versetzen mit wenig Hydrothion u. s. w. Sie hat eine schön dunkelblaue Farbe, welche an der Luft, durch Oxydation, allmälig verschwindet, und gibt beim

Kochen mit Kali einen braunen Niederschlag von Oxydhydrat, während molybdänsaures Kali gelöst bleibt.

C. *Gewässertes Molybdänoxyd-Zweifachchlormolybdän*, oder *einfach?-salzsaures Molybdänoxyd*. — Vielleicht $MoO^2,MoCl^2$ oder MoO^2,HCl. — Man sättigt wässrige Salzsäure oder das wässrige zweifach-salzsaure Molybdänoxyd völlig mit Oxydhydrat. Die erhaltene Auflösung lässt beim freiwilligen Verdunsten eine dunkle, nicht krystallische, sich leicht bläuende Masse, welche sich leicht in Wasser löst.

D. *Molybdänsaures Dreifachchlormolybdän*. — H. Rose entdeckte die Natur dieser Verbindung, die früher für Dreifachchlormolybdän gehalten wurde. — 1. Man leitet über erwärmtes trocknes Molybdänoxyd trocknes Chlorgas; die Verbindung sublimirt sich. Berzelius. — $3MoO^2 + 3Cl = MoCl^3,2MoO^3$. — Man muss das Molybdänoxyd darstellen, indem man Molybdänsäure bei gelinder Wärme durch Wasserstoffgas nicht völlig reducirt; das durch Glühen des molybdänsauren Natrons mit Salmiak erhaltene Oxyd (II, 493, 4) scheint metallisches Molybdän beigemengt zu enthalten, daher es bei der Behandlung mit Chlor zugleich Zweifachchlormolybdän liefert. H. Rose. — 2. Man dampft Molybdänsäure mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali in einer Retorte ab, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht, bringt dann Kochsalz hinein und erhitzt bis zur Sublimation. Die so erhaltene Verbindung ist jedoch bräunlich, und es mischt sich ihr gegen das Ende Zweifachchlormolybdän bei. — Eine Auflösung der Molybdänsäure in Vitriolöl gibt bei der Destillation kein molybdänsaures Chlormolybdän, sondern erst Salzsäure, dann Schwefelsäure, welche sehr wenig Molybdänsäure enthält. H. Rose.

Gelbweifse, zarte Krystallschuppen, nicht schmelzbar, schwieriger, als das Zweifachchlormolybdän, jedoch noch unter der Glühhitze verdampfend, von scharfem, herben, bittern und säuerlichen Geschmack; sehr leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich. Berzelius.

			H. Rose.
3 Mo	144	48,29	48,22
3 Cl	106,2	35,61	35,66
6 O	48	16,10	16,12
$MoCl^3,2MO^3$	298,2	100,00	100,00

Lässt sich auch betrachten als $MoClO^2$, d. h. als Molybdänsäure, in welcher 1 At. O durch 1 At. Cl vertreten ist.

E. *Salzsaure Molybdänsäure*. — Durch Auflösen des molybdänsauren Zweifachchlormolybdäns in Wasser, oder der Molybdänsäure in Salzsäure.

Molybdän und Fluor.

A. *Gewässertes Einfach-Fluormolybdän* oder *flusssaures Molybdänoxydul*. — Die schön purpurrothe Lösung des Oxydulhydrats in wässriger Flusssäure trocknet bei mäfsiger Wärme zu einem purpurrothen Firniss ein, der bei

stärkerer Hitze braun wird und sich dann nicht mehr völlig in Wasser löst. Berzelius.

B. *Gewässertes Zweifach-Fluormolybdän* oder *zweifach-flusssaures Molybdanoxyd.* — Die Lösung des Oxydhydrats in wässriger Flusssäure ist roth, bei sehr überschüssiger Säure fast farblos. Nach gelindem Verdunsten, wobei sie, wofern kein Säureüberschuss vorhanden ist, leicht blau wird, lässt sie einen schwarzen, krystallischen Rückstand (von Zweifach-Fluor-Molybdän?), welcher sich wieder völlig mit rother Farbe in Wasser löst, aber, etwas stärker erhitzt, Säure verliert, und dann beim Auflösen in Wasser Oxyd zurücklässt. Berzelius.

Das blaue Molybdänoxyd gibt mit Flusssäure eine tief blaue, nicht krystallisirende Lösung. Berzelius.

C. *Gewässertes Dreifach-Fluormolybdän* oder *flusssaure Molybdansäure.* — Die Molybdansäure löst sich leicht und reichlich in wässriger Flusssaure. Die farblose, sauer und unangenehm metallisch schmeckende Auflösung liefert beim Abdampfen einen gelblichen Syrup, welcher nichts Krystallisches zeigt, sich in der Wärme durch hineinfallenden organischen Staub grünlich oder bläulich färbt, und sich nach dem Eintrocknen nur unvollkommen in Wasser löst, indem eine Verbindung von Molybdänsäure mit wenig Flusssäure, oder von Molybdänsäure mit Dreifach-Fluormolybdän zurückbleibt, die zwar etwas in reinem Wasser löslich, aber daraus durch die erste saure Flüssigkeit fällbar ist.

Es gibt einige Verbindungen des Dreifach-Fluormolybdäns mit basischeren Fluormetallen, die man aber nicht für sich kennt, sondern in Verbindung mit molybdänsauren Salzen, z. B. $KO,MoO^3 + KF,MoF^3$. Berzelius.

Molybdän und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Molybdanoxydul.* — Das Oxydulhydrat bildet mit verdünnter Salpetersäure eine dunkle Lösung, die bald purpurfarbig wird. — Bei Ueberschuss des Hydrats entsteht ein *basisches Salz.* In beiden Verbindungen verwandelt sich das Oxydul bald in Molybdänsäure, womit Entfärbung verknüpft ist. Berzelius.

B. *Salpetersaures Molybdänoxyd.* — Man digerirt verdünnte Salpetersäure mit dem Oxydhydrate oder mit überschüssigem Molybdän. Die rothbraune Auflösung lässt sich nur bis zu einem gewissen Punct abdampfen; bei weiterer Concentration bläut sie sich, und lässt unter Entfärbung und Entwicklung von Stickoxydgas einen Rückstand von Molybdänsäure. Berzelius.

C. *Salpetersaure Molybdänsäure.* — Durch Auflösen des nicht überschüssigen Metalls oder der Molybdänsäure in

Salpetersäure. Die Auflösung ist röthlichbraun, schmeckt schwach säuerlich, hintennach bitter, metallisch schrumpfend, und verliert beim Abdampfen die Salpetersäure. BUCHOLZ.

BUCHOLZ erhielt beim Abdampfen der salpetersauren Molybdänsäure einen schmutzig röthlichgelben Rest; — beim Vermischen derselben mit wenig Ammoniak ein mit weifsen Krystallen gemengtes braunrothes Pulver, und durch Behandeln des Metalls mit 3 Th. rauchender Salpetersäure, unter heftigem Aufbrausen, einen blassbräunlichrothen Klumpen. Ist dieses Molybdänsäure mit wenig Salpetersäure verbunden, oder durch Eisenoxyd verunreinigt?

D. *Molybdänsaures Ammoniak.* — a. *Einfach.* — 1. *Aus Wasserblei.* Man röstet feingepulvertes Schwefelmolybdän in einer irdenen, Porcellan- oder Platin-Schale unter öfterem Umrühren zuerst stärker, dann, damit die gebildete Molybdänsäure nicht schmelze und verdampfe, schwächer, bis aller Schwefel entwichen ist; löst die rückständige, sehr fein gepulverte Molybdänsäure durch längere Digestion in wässrigem Ammoniak; filtrirt, dampft ab, wobei sich Unreinigkeiten abscheiden, filtrirt abermals, dampft bis zu grofser Concentration ab, fügt zu der kochend heifsen Flüssigkeit starkes Ammoniak und lässt in der Kälte krystallisiren. — 2. *Aus Gelbbleierz.* Man drückt ein inniges Gemenge von 1 Th. gepulvertem Gelbbleierz und 6 Th. gewöhnlicher Kalischwefelleber fest in einen hessischen Tiegel ein, verklebt ihn, erhält ihn 1 ½ Stunden lang in einer starken Rothglühhitze, zerschlägt den erkalteten Tiegel, kocht den rothbraunen Kuchen mit Wasser aus, filtrirt, fällt durch verdünnte Schwefelsäure das Kupfer und Eisen haltende Schwefelmolybdän, röstet dieses nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Porcellantiegel, bis sich keine Schwefelflamme mehr zeigt, löst, da das vollständige Rösten zu langwierig ist, den schwarzen Rückstand in Salpetersalzsäure, filtrirt, wäscht aus, dampft das grüne Filtrat nebst dem blauen Waschwasser zur Trockne ab, befreit den grünblauen Rückstand durch Glühen im Porcellantiegel von der Salz- und Salpeter-Säure, pulvert den gelbgrünen Rückstand, digerirt ihn mit wässrigem Ammoniak, filtrirt die blassblaue Lösung von dem braunen Rückstand ab, welcher Eisenoxyd mit einer Spur Gyps ist, fällt aus dem Filtrat durch einige Tropfen Hydrothion-Ammoniak das Kupfer, filtrirt und dampft ab. WITTSTEIN (*Repert.* 73, 155).

Büschelförmig vereinigte, rectanguläre Säulen, von anfangs bitterlich salzigem, dann schrumpfend metallischem Geschmack. BRANDES. — Enthält nach BRANDES 75 bis 80 Säure gegen 25 bis 20 Ammoniak (und Wasser?). — Gibt beim Glühen Wasser, Stickgas, Ammoniak und lässt braunes Oxyd, oder, bei Luftzutritt, Molybdänsäure. — Löst sich nach BRANDES in 2 bis 3 Th. Wasser: die Auflösung verliert beim Abdampfen Ammoniak.

b. *Zweifach.* — Durch Abdampfen der wässrigen Lösung von a, ohne Ersetzung des sich verflüchtigenden Ammoniaks. Durchscheinende, streifige Salzmasse, oder, beim freiwilligen Verdunsten, grofse Krystalle, dem 2 u. 1 gliedrigen Systeme angehörend, die Basis schief auf die stumpfen Seitenkanten gesetzt, mit vielen Flächen versehen, besonders mit u, a, f, t; leicht spaltbar nach t; durchsichtig, mit doppelter Strahlenbrechung; nach t perlglänzend, übrigens glasglänzend; bläulichgrün, von weifsem Pulver; salzig und metallisch schmeckend. HAIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 1, 100). — Entwickelt in der Hitze Ammoniak, Wasser und Stickgas, und lässt bei abgehaltener Luft braunes Molybdänoxyd, BERZELIUS (nach BUCHOLZ ein aschgraues, nach WITTSTEIN ein graublaues Oxyd), welches bei Luftzutritt zu Molybdänsäure wird. — Löst sich schwierig und ohne Färbung in Wasser.

c. *Uebersaures?* — Fällt nach BRANDES aus der Auflösung von a oder b bei Zusatz von Schwefelsäure als ein weifses Pulver nieder, welchem die Schwefelsäure in der Wärme alles Ammoniak entzieht. — Auch überschüssige Essigsäure fällt blendendweifse Krystalle, welche mit Kali Ammoniak entwickeln, und beim Glühen erst graublau werden, dann 93,9 Proc Molybdänsäure lassen. WITTSTEIN.

Fügt man zu der concentrirten Lösung des molybdänsauren Ammoniaks zuerst sehr wenig concentrirte Phosphorsäure, hierauf gröfsere Mengen von Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure, oder zuerst eine dieser Säuren und hierauf wenig Phosphorsäure; so fällt, um so schneller, je concentrirter die Flüssigkeit, ein citrongelbes Krystallpulver nieder. Dasselbe hält neben der Molybdänsäure etwas Ammoniak, aber keine oder nur höchst wenig Phosphorsäure. — Es bildet mit Kali unter Ammoniakentwicklung eine farblose Lösung, aus welcher es, selbst nach längerem Kochen, durch Salzsäure wieder gefällt wird; wird aber die Lösung in Kali zur Trockne abgedampft, und der Rückstand in Wasser gelöst, so bewirkt Salzsäure blofs noch eine gelbe Färbung; aber Salzsäure nebst Salmiak gibt wieder gelbes Pulver. — Das gelbe Pulver gibt mit erhitztem Vitriolöl eine farblose Lösung, durch Wasser nicht fällbar. Es löst sich nicht merklich in kaltem Wasser, verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure; höchst wenig, ohne Farbe in kochendem Wasser. GM.

E. *Kohlensaures Molybdänoxydul-Ammoniak.* — Das Molybdänoxydulhydrat löst sich nicht in reinem oder kohlensaurem Ammoniak; beim Uebersättigen der Molybdänoxydulsalze mit kohlensaurem Ammoniak jedoch löst sich der Niederschlag wieder zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, welche beim Sieden das Oxydul als basisches Salz wieder fallen lässt. BERZELIUS.

F. *Kohlensaures Molybdänoxyd-Ammoniak.* — Das Molybdänoxydhydrat löst sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak auf, und fällt beim Kochen der Lösung wieder vollständig nieder. BERZELIUS.

G. *Phosphorsaures Molybdänoxydul-Ammoniak.* — Das phosphorsaure Molybdänoxydul löst sich in Ammoniak mit schwarzbrauner Farbe auf. BERZELIUS.

H. *Dreifachschwefelmolybdän-Hydrothion-Ammoniak* oder *Dreifach-Schwefelmolybdänammonium.* — *Ammonium-Sulfomolybdat.* — NH^4S, MoS^3. — 1. Man sättigt einfach-molybdänsaures Ammoniak mit Hydrothion und dampft ab. — 2. Man löst Molybdänsäure in Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, und verjagt durch Abdampfen das freigewordene Ammoniak. — 3. Man löst frischgefalltes Dreifachschwefelmolybdän in Hydrothion-Ammoniak. — Man versetzt die auf eine dieser Weisen erhaltene, nicht zu verdünnte, Flüssigkeit mit Weingeist. — Die Verbindung fällt als ein zinnoberrothes Pulver nieder, oder krystallisirt, wenn die Mischung in der Wärme erfolgte, beim Erkalten in zinnoberrothen Schuppen. Sie färbt sich an der Luft dunkelbraun. Sie löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist. Ihre wässrige Lösung verliert beim freiwilligen Verdunsten Hydrothion-Ammoniak, und setzt zwar am Rande einige Krystalle ab, welche das Licht mit grüner Farbe reflectiren, trocknet aber gröfstentheils zu einer schwarzgrauen, glänzenden, nicht krystallischen, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwierig in Weingeist löslichen Verbindung von Hydrothion-Ammoniak mit überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän ein. Berzelius.

I. *Vierfachschwefelmolybdän-Hydrothion-Ammoniak* oder *Vierfach-Schwefelmolybdänammonium.* — *Ammonium-Hyposulfomolybdat.* — NH^4S, MoS^4. — Noch feuchtes Vierfachschwefelmolybdän, mit Hydrothion-Ammoniak digerirt, welches überschüssiges Ammoniak hält, fällt zu einem gelben Pulver zusammen. Der Zusatz von Ammoniak dient, um die Löslichkeit der Verbindung in der Flüssigkeit zu vermindern. — Das Pulver wird beim Trocknen an der Luft, wahrscheinlich durch Verlust von Hydrothion-Ammoniak, dunkelroth. Es löst sich wenig, mit gelber Farbe, in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem; nicht in wässrigem Ammoniak. Berzelius.

K. *Salzsaures Molybdänoxydul-Ammoniak.* — Ein dunkles, krystallisirbares Doppelsalz. Berzelius.

L. *Salzsaures Molybdänoxyd-Ammoniak.* — a. Das wässrige Gemisch von 2fach-salzsaurem Molybdänoxyd und von Salmiak liefert beim freiwilligen Verdunsten kleine, braune, luftbeständige Krystalle. — b. Sättigt man 2fach-salzsaures Molybdänoxyd mit soviel Ammoniak, als es ohne bleibende Fällung ertragen kann, und lässt freiwillig verdunsten, so bleibt eine schwarze, krystallische, in Wasser mit rother Farbe lösliche Masse. Berzelius.

M. *Einfach-Fluormolybdän-Ammonium* und *flussaures Molybdänoxydul-Ammoniak.* — *Ammonium-Molybdänfluorür.* — Gleicht völlig der Kaliumverbindung. Berzelius.

N. *Zweifach-Fluormolybdän-Ammonium* und *flusssaures Molybdänoxyd-Ammoniak*. — *Ammonium-Molybdänfluorid*. — Rothgelbe Masse, leichter in Wasser löslich, als die entsprechende Kaliumverbindung. Berzelius.

Molybdän und Kalium.

Das Molybdänoxydul und das Molybdänoxyd lösen sich nicht in wässrigem Kali. Berzelius.

A. *Molybdänsaures Kali*. — a. *Einfach*. — Wird erhalten, wie das molybdänsaure Ammoniak, oder, unrein, durch Verpuffen des Wasserblei's mit 3 Th. Salpeter. Krystallisirt in luftbeständigen, glänzenden Spiefsen und Tafeln; schmelzbar; schmeckt herb metallisch; löst sich leicht in Wasser. Bucholz.

b. *Zweifach*. — Bildet sich als ein weifser Niederschlag, wenn man die concentrirte Lösung des Salzes a durch Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, oder durch Chlor zersetzt. — Krystallisirt in glänzenden, geschoben 4seitigen Blättern; schmilzt leichter, als Molybdänsäure, zerfrisst dabei leicht die irdenen Tiegel und erscheint nach dem Erkalten schön gelb. — Löst sich nur wenig in kaltem, aber in 3 bis 4 Th. kochendem Wasser auf. Diese Auflösung wird durch Einfach-Cyaneisenkalium rothbraun gefällt. Bucholz. Säuren schlagen das Salz aus der Auflösung in kaltem Wasser nieder; die Auflösung in heifsem Wasser setzt in der Kälte weifse, voluminose Flocken ab, von einem noch säurereicheren Salze, welches sich nicht mehr in kochendem Wasser löst. Berzelius.

B. *Kohlensaures Molybdänoxyd-Kali*. — Das frischgefällte Molybdänoxydhydrat löst sich nur wenig in wässrigem einfach-kohlensauren Kali mit gelber Farbe; das wasserfreie Oxyd löst sich gar nicht. Beim Uebersättigen eines Oxydsalzes mit kohlensaurem Kali erfolgt völlige Lösung, weil hier mehr Kohlensäure gegeben ist. Beim Kochen dieser Lösung fällt, unter Entwicklung von Kohlensäure, viel Oxydhydrat nieder; ein Theil bleibt jedoch gelöst. An der Luft entfärbt sich die Lösung in einigen Tagen, unter Bildung von molybdänsaurem Kali. Berzelius.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdänkalium*. — *Kalium-Sulfomolybdat*. — a. *Einfach-saures*. — KS,MoS^3. — 1. Man erhitzt ein feines, mit Kohle bedecktes, Gemenge von kohlensaurem Kali mit gleichviel Schwefel, etwas Kohle und einem grofsen Ueberschuss von Wasserblei in einem hessischen Tiegel zuerst nicht bis zum Glühen, bis sich das Fünffachschwefelkalium erzeugt hat, dann 3 Stunden lang bis zum heftigen Glühen, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt. Hierbei geht vom Fünffachschwefelkalium 1 At.

Schwefel an das Zweifachschwefelmolybdän, und das gebildete Dreifachschwefelmolybdän vereinigt sich mit Einfachschwefelkalium, 3 At. Schwefel austreibend. Man löst die schwarze, porose, nicht geschmolzene Masse in Wasser, wobei sie sich erhitzt, dampft das vom unverändert gebliebenen Wasserblei getrennte dunkelrothe Filtrat in einem cylindrischen Glase bei 40° ab, und trocknet die entstandenen Krystalle zwischen Fliefspapier. — 2. Man sättigt einfach-molybdänsaures Kali mit Hydrothion und dampft ab. — Auch bei der Digestion von Wasserblei mit wässrigem Fünffachschwefelkalium bildet sich ein wenig von diesem Schwefelsalze. BERZELIUS.

4- und 8-seitige Säulen, bald mit 2 Flächen zugeschärft und dadurch oktaederähnlich, bald (beim Krystallisiren in der Wärme) gerade abgestumpft; bei auffallendem Lichte von schöner grüner, metallischer Farbe, wie bei den Flügeldecken mancher Käfer; bei durchfallendem Lichte rubinroth; von muschligem, unebenen, grüngefärbten Bruche; das Pulver ist dunkelroth, wird aber durch das Zusammendrücken grün und glänzend.

Krystallisirt.			Oder:		
K	39,2	25,92	KS	55,2	36,51
Mo	48	31,75	MoS^3	96	63,49
4S	64	42,33			
KS,MoS^3	151,2	100,00		151,2	100,00

Die Krystalle, in Wasserstoffgas (kurz, bei abgehaltener Luft) erhitzt, werden grau, und während ungefähr ⅓ der Verbindung selbst in der Weifsglühhitze unzersetzt bleibt, so zeigt sich das Uebrige in ein Gemenge von Zweifachschwefelmolybdän und von Zweifachschwefelkalium verwandelt, welches letztere sich nebst der unzersetzten Schwefelverbindung durch Wasser ausziehen lässt. $KS,MoS^3 = KS^2 + MoS^2$. Die Krystalle liefern, durch Salzsäure zersetzt, 49,2 bis 49,5 Proc. Chlorkalium. — Die Krystalle lösen sich in Wasser mit schön gelbrother Farbe; Weingeist fällt daraus fast Alles, anfangs als zinnoberrothes Pulver, während sich das Uebrige in der Ruhe in zinnoberrothen Schuppen, die beim Trocknen ebenfalls metallischgrün werden, abscheidet. Die darüber stehende, schön rothe, weingeistige Flüssigkeit liefert beim Abdampfen dieselben Krystalle. BERZELIUS.

b. *Zweifach?-saures.* — Man entzieht der wässrigen Auflösung von a durch eine Säure blofs einen Theil der Kaliverbindung (am besten durch Essigsäure, bis zum Röthen von Lackmus zugesetzt, weil sie im Ueberschuss nicht, gleich den stärkeren Säuren, die Verbindung b zerstört), und lässt die klar gebliebene, aber dunkler gefärbte Flüssigkeit freiwillig verdunsten. Es bleibt, nach vorhergegangenem Gelatiniren, eine schwarzgraue, glänzende Masse; oder, bei Anwendung von Essigsäure, schlägt das gebildete essigsaure Kali aus der concentrirten Auflösung die neue

Verbindung als ein bräunlichgelbes Pulver nieder, welches beim Trocknen grauschwarz und metallglänzend wird, und sich langsam in kaltem Wasser mit blassgelber, schnell in kochendem, mit dunkelgelber Farbe löst. BERZELIUS.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdänkalium* — *Kalium-Hypersulfomolybdat.* — KS, MoS^4. — 1. Man verfährt nach der (II, 504) beschriebenen Weise, und reinigt die entstandenen Krystalle entweder blofs durch Schlämmen vom Zweifachschwefelmolybdän, oder man löst sie in Wasser, filtrirt und dampft ab. — 2. Man erwärmt die verdünnte wässrige Lösung des mit überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän verbundenen Einfachschwefelkaliums (C, b) bis zu 60 bis 80°; es erfolgt, unter Mitwirkung der Luft, Trübung und Fällung des Vierfachschwefelmolybdänkaliums. — 3. Man übergiefst noch feuchtes Vierfachschwefelmolybdän mit wässrigem Zweifach-Hydrothion-Kali; das zuerst sich Lösende setzt sich bald wieder unter Entfärbung der Flüssigkeit ab, und die Masse fällt zu einem rothgelben Pulver zusammen. Nur wenn Dreifachschwefelmolybdän beigemengt gewesen war, so bleibt dieses mit rothgelber Farbe gelöst; hierdurch können beide Schwefelungsstufen leicht getrennt werden. BERZELIUS.

Nach (1) erhalten, sehr kleine, rechtwinklige, rubinrothe, durchsichtige Schuppen, auf den langen Flächen in die Quere gestreift; nach (2) ein pulveriger Niederschlag, welcher sich auf dem Filter zu einer rothgelben, aus kleinen, seidenglänzenden Kryställchen bestehenden Masse vereinigt; durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten: durchsichtige, rothe, extractartige Masse. — Die Krystalle geben beim gelinden Glühen, unter einigem Zerknistern, Wasser und sehr wenig Schwefel und Hydrothion, und werden zu einem grauen, glänzenden Gemenge von schuppig krystallisirtem Zweifachschwefelmolybdän und Dreifachschwefelkalium, welches letztere durch Wasser ausziehbar ist. KS, $MoS^4 = KS^3 + MoS^2$. — Die Verbindung löst sich höchst wenig in kaltem Wasser, mit blassgelber Farbe, auch nicht in kaltem wässrigen Kali; kochendes Wasser löst sie mit rother Farbe auf, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen. Salzsäure fällt daraus Vierfach-Schwefelmolybdän. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Molybdänoxyd-Kali.* — Das Molybdänoxyd löst sich bei abgehaltener Luft langsam in schmelzendem 2fach-schwefelsauren Kali. Die Verbindung löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser. BERZELIUS.

F. *Einfach-Chlormolybdänkalium* und *salzsaures Molybdänoxydul-Kali.* — Man dampft die schwarze Flüssigkeit ab, welche durch Einwirkung des Kaliumamalgams auf salzsaures Molybdänoxyd entstanden ist (II, 491—492). — Schwarzes, auswitterndes Salz, bei dessen Wiederauflösen in Wasser

ein schwarzes Pulver zurückbleibt, wahrscheinlich ein basisches Salz. Berzelius.

G. *Einfach-Fluormolybdänkalium* und *flusssaures Molybdänoxydul-Kali.* — Kalium-Molybdänfluorür. — Fällt beim wässrigen Vermischen des flusssauren Molybdänoxyduls mit flusssaurem Kali in blassrosenrothen Flocken nieder. Diese lösen sich in salzsäurehaltigem Wasser, und scheiden sich beim Abdampfen oder Erkalten wieder als ein dunkelrosenrothes, beim Trocknen bleicher werdendes Pulver ab. Berzelius.

H. *Zweifach-Fluormolybdänkalium* und *flusssaures Molybdänoxyd-Kali.* — Kalium-Molybdänfluorid. — Wässriges flusssaures Kali fällt aus flusssaurem Molybdänoxyd ein rothbraunes, ein wenig in Wasser lösliches Pulver. Berzelius.

I. *Dreifach-Schwefelmolybdänkalium mit Salpeter.* — Löst man beide Salze zu gleichen Theilen in Wasser und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man grüne, metallglänzende Krystalle, dem Dreifach-Schwefelmolybdänkalium sehr ähnlich, aber beim Erhitzen wie Schiefspulver verpuffend. Berzelius.

Molybdän und Natrium.

A. *Molybdänsaures Natron.* — Wird wie das molybdänsaure Kali erhalten. — Grofse, verwitternde Krystalle; leicht schmelzbar, nicht flüchtig; herb schmeckend. — Nach Brandes sind 70,37 Säure erforderlich, um 29,63 Natron zu neutralisiren. — Das Salz wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Säuren fällen aus ihm ein saures Salz. Ist leicht in Wasser löslich.

Die Molybdänsäure gibt mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre auf Platin unter Aufbrausen ein in der Hitze klares, in der Kälte milchweifses Glas, welches in der innern Flamme braun wird, in der Hitze durchsichtig, in der Kälte trübe, und aus welchem in der innern Flamme bei gröfserem Gehalt an Molybdänsäure braunes Oxyd und Metall reducirt wird. Auf der Kohle ziehen sich die ersten Antheile in dieselbe und werden darin zu Metall reducirt; legt man hierauf frische Molybdänsäure mit wenig kohlensaurem Natron auf dieselbe und gibt starkes Reductionsfeuer, so erhält man ein aus metallischem Molybdän und molybdänsaurem Natron bestehendes Korn, durch Wasser zu scheiden. Berzelius.

B. *Kohlensaures Molybdänoxyd-Natron.* — Wie kohlensaures Molybdänoxyd-Kali. Berzelius.

C. Borax löst in der äufsern Löthrohrflamme auf Platin die Molybdänsäure zu einem wasserhellen Glase auf. Dieses wird auf der Kohle in der innern Flamme schmutzigbraun, und scheidet bei gröfserem Gehalt an Molybdänsäure unter

Trübung viele braune Flocken von Molybdänoxyd ab. BERZELIUS.

D. Phosphorsalz bildet mit Molybdänsäure auf Platin in der äufsern Löthrohrflamme ein klares, in der Hitze grünes, in der Kalte farbloses Glas. Dieses lässt sich bei längerem Behandeln in der äufsern Flamme auch in der Hitze farblos erhalten. Dagegen wird es, in der innern Flamme oder auf Kohle behandelt, in der Hitze schwarz oder dunkelblau und undurchsichtig, in der Kälte schön grün und durchsichtig. BERZELIUS.

E. *Dreifach-Schwefelmolybdännatrium.* — a. *Einfach-saures.* — NaS, MoS³. — Man sättigt das wässrige einfach-molybdänsaure Natron mit Hydrothion und dampft bis auf einen kleinen Punct ab. — Die ganze Masse verwandelt sich in kleine, körnige, dunkelrothe Krystalle; bisweilen erhält man durch Abkühlung feine Nadeln, welche nach dem Trocknen auf Papier bei auffallendem Lichte grün erscheinen. — Die Verbindung wird durch Glühen zersetzt, gleich der Kaliumverbindung, jedoch fast völlig. Wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Abdampfen durch erzeugtes molybdänsaures Natron hellroth und strahlig. Wird aus der wässrigen Lösung nicht oder sehr wenig durch Weingeist gefällt. BERZELIUS.

b. *Zweifach?-saures.* — Wird wie die Kaliumverbindung dargestellt und ist dieser völlig ähnlich. Löst sich langsam in Wasser. BERZELIUS.

F. *Vierfach-Schwefelmolybdännatrium.* — Wird wie die entsprechende Verbindung des Kaliums dargestellt, gleicht dieser im physischen und chemischen Verhalten, lässt sich jedoch nicht krystallisch darstellen, sondern als rothgelbes, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

G. *Einfach-Fluormolybdännatrium* und *flusssaures Molybdänoxydul-Natron.* — Leichter löslich, als das Kalisalz; setzt sich beim Abdampfen als ein rosenrothes Krystallmehl ab. BERZELIUS.

H. *Zweifach-Fluormolybdännatrium* und *flusssaures Molybdänoxyd-Natron.* — Verhält sich wie das Ammoniaksalz. BERZELIUS.

Molybdän und Lithium.

A. *Dreifach-Schwefelmolybdänlithium.* — Die wässrige Auflösung gibt beim Abdampfen einen braunen Syrup, welcher langsam zu einer amorphen dunkelrothen Masse austrocknet. Dieselbe wird beim Erhitzen vollständig in Zweifachschwefelmolybdän und in, durch Wasser ausziehbares,

Zweifachschwefellithium zersetzt. Sie wird an der Luft nicht feucht, löst sich jedoch sehr leicht in Wasser. — Es gibt auch eine Verbindung mit überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän. BERZELIUS.

B. *Vierfach-Schwefelmolybdänlithium.* — Hellgelbes, etwas krystallisches Pulver, wenig in kaltem, leicht, mit rother Farbe, in kochendem Wasser löslich. Letztere Auflösung scheidet beim Erkalten nichts ab, und gibt beim Abdampfen einen rothen, extractartigen Rückstand. BERZELIUS.

Molybdän und Baryum.

A. *Molybdänsaurer Baryt.* — a. *Halb.* — Fällt aus der Lösung von b in verdünnter Salpetersäure bei der Uebersättigung mit Ammoniak nieder. Weifses Pulver, welches auch nach dem Glühen weifs bleibt, und in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure löslich ist. — Man kann zu diesem Zwecke die Eisensauen der Mansfeldischen Kupferöfen gepulvert mit kohlensaurem Natron schmelzen, mit Wasser ausziehen, das Filtrat mit Salpetersäure übersättigen und zur Verjagung der Kohlensäure erwärmen, mit salpetersaurem Baryt versetzen, vom schwefelsauren Baryt abfiltriren, durch Ammoniak den halb-molybdänsauren Baryt fällen und mit kaltem Wasser waschen. HEINE (*J. pr. Chem.* 9, 204). [Ist hier nicht Vanadsäure im Spiel?]

	Geglüht.		HEINE.		Bei 80° getrocknet.		HEINE.
2BaO	153,2	68,03	68,04	2BaO	153,2	65,41	64,72
MoO^3	72	31,97	31,96	MoO^3	72	30,75	30,39
				HO	9	3,84	4,89
BaO,MoO^3	225,2	100,00	100,00	+Aq	234,2	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Molybdänsaures Kali fällt aus essigsaurem Baryt weifse Flocken, welche bald zu einem Krystallpulver zusammengehen. Wird beim Glühen blau. BERZELIUS. Löst sich in Salz- oder Salpeter-Säure, welche dann beim freiwilligen Verdunsten das Salz in krystallischen Salzrinden absetzen. Nicht in Wasser löslich. — Enthält nach BRANDES 51,55 Baryt auf 48,45 Molybdänsäure.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänbaryum.* — Man kocht Schwefelbaryum mit Wasser und überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän, filtrirt die Lösung siedend heifs in ein heifses Glasgefäfs und lässt erkalten. — Es schiefsen viele braunrothe, glänzende Krystalle an, welche auf Papier zu einem glänzenden, rothgelben Mehl zerfallen; beim gelinden Erhitzen unter Wasserverlust roth werden; nicht durch concentrirte kalte Salzsäure, aber leichter durch verdünnte zersetzt werden, unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Dreifachschwefelmolybdän. Diese Krystalle sind $BaS,3MoS^3$. — Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge gibt beim Abdampfen noch einige Krystalle, trocknet dann zu einer dunkelrothen, durchscheinenden, nicht krystallischen Masse ein, welche ist: BaS,MoS^3. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänbaryum.* — Die entsprechende Kaliumverbindung erzeugt mit salzsaurem Baryt einen gelbrothen Niederschlag, welcher nicht durch verdünnte Salzsäure zersetzt wird, und sich nicht in kochendem Wasser löst, aber dadurch zinnoberroth und dichter wird. Berzelius.

Molybdän und Strontium.

A. *Molybdänsaurer Strontian.* — Nicht in Wasser löslich.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänstrontium.* — Die Verbindungen: SrS,MoS^3 und $SrS,3Mo,S^3$, verhalten sich wie die entsprechenden Verbindungen des Baryums. Berzelius.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänstrontium.* — Wie bei Baryum. Berzelius.

Molybdän und Calcium.

A. *Molybdänsaurer Kalk.* — Molybdänsaures Kali schlägt aus salzsaurem Kalk ein weifses, nicht in Wasser, aber in Salzsäure lösliches Pulver nieder.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdäncalcium.* — Indem man wie beim Baryum verfährt, erhält man a. zarte, kurze, glänzende, durchsichtige, zinnoberrothe, selbst bei 100° luftbeständige Nadeln, welche sich mit Salzsäure durch Abscheidung von Dreifachschwefelmolybdän schwärzen und welche $CaS,3MoS^3$ sind. — b. Die Mutterlauge lässt beim Abdampfen einen dunkelrothen durchscheinenden Firniss = CaS,MoS^3. Berzelius.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdäncalcium.* — Man vermischt die entsprechende, in Wasser gelöste Kaliumverbindung mit salzsaurem Kalk und fügt Weingeist hinzu; hierdurch trübt sich die Flüssigkeit schwach und setzt in 12 Stunden ein scharlachrothes, schwierig in Wasser lösliches Pulver ab. Berzelius.

Molybdän und Magnium

A. *Molybdänsaure Bittererde.* — Durch Kochen der Bittererde mit Molybdänsäure und Wasser. — Krystallisirt in weifsen, luftbeständigen, kleinen, 4seitigen, zu blumenkohlähnlichen Massen vereinigten Säulen, von anfangs bitterlichem, dann schrumpfend metallischen Geschmack, welche durch Glühen, unter Verlust des (nach Berzelius 28 Proc. oder 4 At. betragenden) Krystallwassers, zu einer gelben Masse werden, und in 12 bis 15 Th. kaltem Wasser löslich sind. Brandes. Das trockne Salz enthält 22,15 Erde auf 77,83 Säure; das krystallisirte 15,5 Erde, 54,5 Säure und 30,0 Wasser. Brandes.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänmagnium.* — Man kocht Dreifachschwefelmolybdän mit wässriger Zweifach-Hydrothion-Bittererde. Das Filtrat lässt beim Erkalten eine dunkelbraune, pulverige Verbindung von Schwefelmagnium mit mehr als 1 At. Dreifachschwefelmolybdän fallen, während die Mutterlauge zu einem dunkelrothen Firniss austrocknet, welcher beide Schwefelmetalle zu gleichen Atomen enthält. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänmagnium.* — Durch doppelte Affinität; rother, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

Molybdän und Cerium.

A. *Molybdänsaures Ceroxydul.* — Wird aus einem aufgelösten Ceroxydulsalze mittelst eines molybdänsauren Alkali's in weifsen Flocken gefällt, die nicht in Wasser, aber in einigen Säuren löslich sind. HISINGER u. BERZELIUS.

B. *Dreifachschwefelmolybdän-Einfachschwefelcerium* — *Sulfomolybdat von Cersulfuret.* — CeS,MoS^3. — Die entsprechende, in Wasser gelöste, Kaliumverbindung erzeugt mit einem Ceroxydulsalze einen schwarzgrauen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver gibt. BERZELIUS.

C. *Dreifachschwefelmolybdän - Anderthalbschwefelcerium.* — *Sulfomolybdat von Cersesquisulfuret.* — $Ce^2S^3,3MoS^3$. — Durch Fällen eines Ceroxydsalzes. Nur ein Theil fällt mit brauner Farbe nieder, das meiste bleibt mit dunkel rothgelber Farbe gelöst. Aus dieser Lösung schlägt Ammoniak eine mehr basische Verbindung als eine braune, schleimige, die Poren des Filters verstopfende Masse nieder. BERZELIUS.

D. *Vierfachschwefelmolybdän-Einfachschwefelcerium* und *Vierfachschwefelmolybd n-Anderthalbschwefelcerium.* — Durch Fällung der Ceroxydul- und Ceroxyd-Salze mittelst des in Wasser gelösten Vierfach-Schwefelmolybdänkaliums. Rother Niederschlag. BERZELIUS.

Molybdän und Yttrium.

A. *Molybdänsaure Yttererde.* — Molybdänsaures Ammoniak gibt mit Yttererdesalzen einen weifsen käsigen Niederschlag, zu einem weifsen Pulver austrocknend, nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich. BERLIN.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänyttrium.* — Das in Wasser gelöste Dreifachschwefelmolybdänkalium fällt nicht die essigsaure Yttererde. Die Flüssigkeit entfärbt sich in 12 Stunden unter Absatz von Dreifachschwefelmolybdän. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänyttrium.* — Durch Fällung eines Yttererdesalzes mittelst der in Wasser gelösten Kaliumverbindung. Rothes Pulver. Berzelius.

Molybdän und Glycium.

A. *Dreifach-Schwefelmolybdänglycium.* — Wie bei Yttrium, nur setzt das Gemisch das Dreifachschwefelmolybdän langsamer ab und bleibt daher längere Zeit rothgefärbt. Berzelius.

B. *Vierfach-Schwefelmolybdänglycium.* — Wie bei Yttrium.

Molybdän und Alumium.

Das in Wasser gelöste Dreifach-Schwefelmolybdänkalium gibt mit Alaunerdesalzen unter Freiwerden von Hydrothion sogleich einen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Dreifachschwefelmolybdän und von Alaunerdehydrat ist. — Vermischt man das in Wasser gelöste Vierfach-Schwefelmolybdänkalium mit einem Alaunerdesalz, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche klar zu sein scheint, aber beim Filtriren das Färbende auf dem Filter lässt. Berzelius.

Molybdän und Thorium.

Molybdänsaure Thorerde. — Einfach- und zweifach-molybdänsaure Alkalien fällen aus Thorerdesalzen weifse Flocken. Berzelius.

Molybdän und Silicium.

A. *Kieselsaures Molybdänoxydul.* — Fällt beim Vermischen des flusssauren Kieselerde-Molybdänoxyduls mit Ammoniak in dunkelbraunen Flocken nieder, aus welchen die ammoniakalische Flüssigkeit allmälig das Oxydul auszieht, unter Zurücklassung der Kieselerde. Berzelius.

B. *Kieselsaures Molybdänoxyd.* — Durch Zersetzung des flusssauren Kieselerde-Molybdänoxyds durch Ammoniak. Verhält sich eben so. Berzelius.

C. *Flusssaures Kieselerde-Molybdänoxydul.* — *Kiesel-Molybdänfluorür.* — Die Auflösung des Oxydulhydrats in überschüssiger Kieselflusssäure trocknet an der Luft in der Kälte nicht ein; beim Erwärmen gibt sie, unter Verlust der überschüssigen Säure, eine schwarze, neutralere Verbindung, welche wieder in wässriger Säure löslich ist. Berzelius.

D. *Flusssaures Kieselerde-Molybdänoxyd.* — *Kiesel-Molybdänfluorid.* — Die saure wässrige Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten, wobei sie sich etwas bläut, eine schwarze, nicht krystallische Masse, aus welcher Wasser das blaugewordene Salz zieht, während die neutrale Verbindung als ein pechschwarzes Pulver bleibt. Dieses zerfällt

bei längerer Einwirkung des Wassers in sich lösendes *saures* und in zurückbleibendes *basisches* Salz; es wird durch Ammoniak, welches die Flusssäure entzieht, in kieselsaures Molybdänoxyd verwandelt; in säurehaltigem Wasser löst es sich unzersetzt. Berzelius.

E. *Flusssaure Kieselerde-Molybdänsäure.* — *Kiesel-Molybdänsuperfluorid.* — Dreifach-flusssaure Kieselerde liefert mit Molybdänsäure eine gelbliche Lösung. Diese gibt beim Abdampfen einen citronengelben, undurchsichtigen Rückstand, welcher gröfstentheils wieder, mit gelber Farbe, in Wasser löslich ist, während etwas *basische* Verbindung zurückbleibt. Berzelius.

In Wasser gelöstes Dreifach-Schwefelmolybdänkalium verhält sich gegen Titansalze, wie gegen Alaunerdesalze. Berzelius.

Molybdän und Scheel.

A. *Scheelsaures Molybdänoxyd.* — Scheelsaures Ammoniak gibt mit 2fach-salzsaurem Molybdänoxyd eine satt purpurrothe Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie concentrirt ist, Salmiak die rothe Verbindung fällt, so dass die Flüssigkeit nur blassroth bleibt. Der auf dem Filter zuerst mit Salmiakwasser, dann mit Weingeist von 0,86 spec. Gew. gewaschene, dann ausgepresste und gelinde getrocknete Niederschlag ist dunkelpurpurfarbig und luftbeständig, und löst sich völlig in Wasser. Die verdünnte, der Luft dargebotene Flüssigkeit entfärbt sich allmälig durch Bildung von *molybdänsaurer Scheelsäure*; Natron scheidet daraus Molybdänoxyd ab. Berzelius.

B. *Basisch-scheelsaures Molybdänoxyd-Ammoniak.* — Die wässrige Lösung von A wird durch Ammoniak augenblicklich entfärbt und setzt nach einiger Zeit ein weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver ab, aus welchem Natron Molybdänoxyd ausscheidet. Berzelius.

Molybdän und Molybdän.

Fluormolybdänkalium mit molybdänsaurem Kali. — Im krystallisirten Zustande: $KO, MoO^3 + KF, MoF^3 + 2Aq.$ — 1. Man mischt in der Wärme wässrige flusssaure Molybdänsäure mit flusssaurem Kali. — 2. Man schmelzt, um die Verbindung frei von blauem Oxyd zu erhalten, welches sich gerne beimischt, molybdänsaures Kali mit etwas Salpeter, löst die Masse in kochendem Wasser auf, und übersättigt die Lösung mit Flusssäure. — In beiden Fällen schiefst die Verbindung beim Erkalten in farblosen, glänzenden, der Boraxsäure ähnlichen Schuppen an, der entsprechenden Scheelverbindung sehr ähnlich, nur kleiner. — Die Krystalle sind luftbeständig; über 50 bis 60° erhitzt, verlieren sie

6 Proc. Wasser, färben sich graugelb und schmelzen ohne weitere Zersetzung zu einer gelbbraunen Masse. — Beim Erhitzen der Krystalle mit Vitriolöl erhält man, unter Flusssäureentwicklung, zuerst eine schön blaue, durchscheinende, dann eine farblose Masse. — Die Krystalle lösen sich in kochendem Wasser und schiefsen beim Erkalten wieder an. Berzelius.

	Krystallisirt.		Berzelius.	Oder:		
2 K	78,4	26,20	26,27	KO	47,2	15,78
2 Mo	96	32,08	30,53	MoO^3	72	24,06
4 F	74,8	25,00		KF	57,9	19,35
4 O	32	10,70		MoF^3	104,1	34,79
2 HO	18	6,02	6,00	2 HO	18	6,02
	299,2	100,00			299,2	100,00

Fernere Verbindungen des Molybdäns.

Mit Mangan, Zinn, Blei, Eisen, Nickel, Kupfer, Gold und Platin, welchen Metallen das Molybdän Strengflüssigkeit, Sprödigkeit und weifse Farbe ertheilt.

ZWANZIGSTES CAPITEL.

VANAD.

Sefström. *Pogg.* 21, 43; auch *Schw.* 62, 316.
Berzelius. *Pogg.* 22, 1; auch *Schw.* 62, 323; 63, 26.
Johnston. *N. Edinb. J. of Sc.* 5, 166 u. 318; auch *Schw.* 63, 119; 64, 88.

Vanadin, *Vanadium*.

Geschichte. Del Rio fand 1801 das braune Bleierz von Zimapan aus Bleioxyd und der Säure eines vom Chrom verschiedenen Metalls bestehend, welches er *Erythronium* nannte. Collet Descotils (*Ann. Chim.* 53, 260) erklärte dieses Metall für Chrom, was denn auch del Rio (*Gilb.* 71, 7) annahm und wobei man sich beruhigte. 1830 fand Sefström, dass das schwarze Pulver, welches beim Auflösen des aus Taberger Erz erhaltenen Stabeisens in Salzsäure zurückbleibt, neben andern Stoffen ein eigenthümliches Metall enthalte, welches er in noch gröfserer Menge in der Frischschlacke dieses Eisens fand. Er benannte das neue Metall nach *Vanadis*, einem Beinamen der skandinavischen Göttin *Freia*. Wöhler zeigte hierauf, dass das Bleierz von Zimapan vanadsaures Bleioxyd und also del Rio's Erythronium Vanad sei. Berzelius verdanken wir die genauere Kenntniss der Verhältnisse dieses Metalls. Von ihm rühren alle Angaben her, wei welchen nicht das Gegentheil bemerkt ist.

Vorkommen. Als vanadsaures Bleioxyd, DEL RIO (*A. Gehl.* 2, 695), WÖHLER (*Pogg.* 21, 49), JOHNSTON (*Schw.* 63, 119); — als vanadsaures Kupferoxyd, HESS (*J. pr. Chem.* 14, 52); — ferner in kleinen Mengen, in unbekannter Verbindung im Eisenerz von Taberg, SEFSTRÖM; in der Hohofenschlacke vom Vordernberg in Steiermark, 0,3 Proc. betragend, SCHRÖTTER (*Pogg.* 46, 311); — im Bohnerz von Steinlade bei Goslar, unter 0,2 Proc. betragend, BODEMANN (*Pogg.* 55, 633); im Kupferschiefer von Mansfeld, und in der daraus beim Kupferschmelzen erhaltenen blauen Schlacke, KERSTEN (*Pogg.* 51, 539; 53, 385); in der durch Verschmelzen von Kupferschiefer erhaltenen Schlacke von Sangerhausen in Thüringen und in der von Richelsdorf in Kurhessen, besonders in der blau und schwarz gefärbten, weniger in der braunen oder grauen Schlacke; auch in dem daraus gewonnenen Garkupfer, KERSTEN (*Pogg.* 52, 629); in einem Eisenerz von Maxen bei Pirna und in der bei dem Verschmelzen desselben auf der Friedrich-August-Hütte fallenden Schlacke und Roheisen, KERSTEN (*Pogg.* 59, 121); im unreinen Uranpecherz, WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 345; *Pogg* 54, 600); wie es scheint, als vanadsaurer Kalk, welcher das Uranpecherz in ziegelrothen, stark glänzenden, blättrigen Trummen durchzieht, FICINUS (*J. pr. Chem.* 26, 35); im Hydrophit am Taberg, zu 0,1 Proc., LAGERHIELM (*Jahresber.* 20, 216).

Darstellung. 1. Vanadsäure wird im Kohlentiegel dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt. — Das Innere der Masse bleibt ein poroses Suboxyd; nur aufsen zeigt sich wenig reducirtes Vanad. BERZELIUS. JOHNSTON erhielt zum Theil vereinigtes Metall. — 2. Man schichtet Stücke von Vanadsäure mit einem ungefähr gleichen Volum von Kaliumstücken in einem Porcellantiegel über einander, bindet den Deckel mit Drath fest, erhitzt, bis die rasch und mit starker Feuerentwicklung eintretende Reduction erfolgt ist, und trennt durch Wasser das vanadsaure Kali vom reducirten pulvrigen Vanad. — 3. *Man bläst* eine Glasröhre in der Mitte zur Kugel auf, bringt in diese Dreifach-Chlorvanad, sattigt dasselbe mit reichlich durchgeleitetem trocknen und luftfreien Ammoniakgas, und erhitzt unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniakgas, die Kugel mittelst der Argand'schen Weingeistlampe. Die Reduction erfolgt sogleich; die Salmiakdämpfe gehen weiter, das Metall bleibt zurück.

Eigenschaften. Nach (1) röthlichweifs, wie Wismuth, schwierig zu feilen, spröde, nicht magnetisch, guter Leiter der Elektricität, liefert ein graues Pulver. JOHNSTON. Nach (2) schwarzes schweres Pulver, im Sonnenlichte flimmernd, erhält unter starkem Druck Metallglanz und Ansehen des Graphits, die Elektricität gut leitend; nach (3) fast silberweifs, stark glänzend, spröde, sehr leicht zu pulvern.

Verbindungen des Vanads.

Vanad und Sauerstoff.

Das Vanad (2) hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; bis zum anfangenden Glühen erhitzt, verbrennt es, jedoch nicht sehr lebhaft, zu einem schwarzen, unge-

schmolzenen Oxyd. Berzelius. Das Vanad (1) verbrennt dabei unter Erglühen zuerst zu einem indigblauen Oxyd, dann, bei längerem Glühen, zu Vanadsäure; in Sauerstoffgas zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit glänzendem rothen Lichte zu indigblauem Oxyd von krystallischer Textur. Johnston. — Das Vanad (1 u. 3) wird durch Salpetersäure und Salpetersalzsäure leicht zu Vanadoxyd oxydirt und mit blauer Farbe gelöst. — Es verändert sich nicht in Wasser, in selbst kochender concentrirter Schwefel-, Salz- oder Fluss-Säure, in kochender Kalilauge und in glühendem gewässerten oder kohlensauren Kali, wofern die Luft abgehalten wird.

A. *Vanadsuboxyd.* VO.

Darstellung. 1. Man reducirt Vanadsäure in der Rothglühhitze durch Wasserstoffgas. — Es entsteht dieselbe Oxydationsstufe, man erhitze nicht ganz bis zum Glühen, oder bis zum schwachen oder heftigen Glühen. Wandte man nach dem Schmelzen krystallisirte Vanadsäure an, so behält sie bei der Verwandlung in Suboxyd ihre krystallische Textur. — 2. Man schmelzt Vanadsäure im Kohlentiegel.

Nach (1) schwarz, halb metallglänzend, von schwarzem Pulver; nach (2) zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse, von der Farbe und dem Glanz des Graphits. Im heftigsten Gebläsefeuer unschmelzbar, guter elektrischer Leiter.

			Berzelius.
V	68,6	89,56	89,538
O	8	10,44	10,462
VO	76,6	100,00	100,000

(VO = 856,89 + 100 = 956,89. Berzelius.)

Wird durch Chlorgas in der Hitze in Dreifachchlorvanad und Vanadsäure zersetzt.

Weder mit Säuren, noch Alkalien verbindbar, so lange es sich nicht höher oxydirt. Selbst kochende Säuren lösen es daher nicht, mit Ausnahme der Salpetersäure; Alkalien lösen es langsam, durch die oxydirende Wirkung der Luft in Oxyd verwandelt. Berzelius.

B. *Vanadoxyd, vanadige Säure.* VO^2.

Vanadinoxyd, vanadinichte Säure.

Bildung. Das Metall verbrennt beim Erhitzen an der Luft zuerst zu Oxyd; das Suboxyd verbrennt gleich Zunder zu schwarzem Oxyd.

Darstellung. 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 19 Th. (1 At.) Suboxyd und 23 Th. (1 At.) Vanadsäure in einem Strom von kohlensaurem Gas bis zum Weifsglühen. — 2. Man glüht das Oxydhydrat im Vacuum. Auch kann man vanadsaures Ammoniak in einer Retorte glühen, dann ist aber dem Oxyd theils etwas Suboxyd, theils etwas Säure beigemischt.

Eigenschaften. Schwarz, erdig, bei der Bereitung nach (1) wegen der Schmelzung der Vanadsäure zusammengebacken.

Schmilzt nicht beim Erweichungspuncte des Glases. Neutral gegen Pflanzenfarben.

			Berzelius.
V	68,6	81,09	81,056
2 O	16	18,91	18,944
VO^2	84,6	100,00	100,000

(VO^2 = 856,89 + 2 . 100 = 1056,89. Berzelius.)

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Vanadoxydhydrat.* — Man fällt ein Vanadoxydsalz, z. B. schwefelsaures, durch kohlensaures Natron in ganz geringem Ueberschusse. Um alle Vanadsäure zu beseitigen, muss man zuvor durch die Lösung des Vanadoxydsalzes etwas Hydrothion leiten, und den Ueberschuss desselben durch gelindes Erwärmen wieder entfernen, oder die Lösung bei Ueberschuss der Säure mit etwas Zucker oder Weingeist kochen. — Die über dem grauweifsen, sich schwer setzenden Hydrate stehende Flüssigkeit muss farblos sein. Ist sie blau, so fehlt es an kohlensaurem Natron; ist sie braun, so ist dasselbe überschüssig und hält Oxydhydrat gelöst; ist sie grün, so hielt die Lösung Vanadsäure. — Man wäscht das Hydrat bei abgehaltener Luft, am besten mit der Waschflasche von Berzelius, so dass das Filter immer voll Wasser steht. Zuletzt giefst man dieses ab, presst das Filter zwischen Fliefspapier aus und trocknet im Vacuum. Hält, auf diese Weise bereitet, oft eine Spur Kohlensäure.

Grau. Hatte das Hydrat während des Waschens Gelegenheit, sich zu oxydiren, oder ist es nach dem Trocknen nur einige Stunden in lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt, so zeigt es einen Stich ins Braune. Neutral gegen blaues und geröthetes Lackmus. Einige Stunden auf feuchtem Lackmuspapier befindlich, röthet es dieses wegen Bildung von Vanadsäure. — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und trocknes Oxyd.

b. Mit Säuren zu *Vanadoxydsalzen.* — Das geglühte Oxyd löst sich vollständig, jedoch langsam in Säuren, das Hydrat schneller. Die trocknen Salze sind braun oder grün, die gewässerten theils dunkel-, theils mittel-, theils hellblau. Sie lösen sich gröfstentheils in Wasser. Die Lösung, auch die der basischen, hat eine schöne mittelblaue Farbe und schmeckt süfslich herb, ganz wie die der Eisenoxydulsalze. Sie färbt sich an der Luft durch Oxydation häufig grün. Sie gibt mit überschüssigem Ammoniak unter Entfärbung der Flüssigkeit einen braunen Niederschlag von vanadigsaurem Ammoniak, der sich in reinem Wasser mit brauner Farbe löst; — mit ätzendem oder mit einfach-kohlensaurem Kali oder Natron einen grauweifsen Niederschlag von Hydrat, der sich bei überschüssigem Alkali mit brauner Farbe als vanadigsaures Alkali löst, welches durch noch mehr Alkali wieder gefällt wird; — mit einfach- und zweifach-kohlensaurem Alkali einen grauweifsen Niederschlag, im Ueberschuss des zweifach-kohlensauren Alkali's mit blassblauer Farbe löslich; — mit Hydrothion-Ammoniak

einen schwarzbraunen Niederschlag von Zweifach-Schwefelvanad, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit tiefer Purpurfarbe löst; — mit Einfach-Cyaneisenkalium einen gelben, sich an der Luft grünfärbenden, nicht in Säuren löslichen Niederschlag; — mit Anderthalb-Cyaneisenkalium einen gelbgrünen gallertartigen Niederschlag; — mit Galläpfelaufguss ein blauschwarzes, der Tinte ähnliches Gemisch, welches bei längerem Stehen schwarze Flocken von gerbsaurem Vanadoxyd absetzt. — Hydrothion äufsert keine Wirkung. Zink fällt kein Vanad.

c. Mit Salzbasen zu *vanadigsauren Salzen*. — Die Verbindungen mit den löslicheren Alkalien erhält man durch Auflösen des Oxyds in wässrigen Alkalien, die übrigen Salze, die sämmtlich nicht in Wasser löslich sind, durch doppelte Affinität als pulverige Niederschläge. — Mit einfach-kohlensauren Alkalien bildet das Vanadoxyd eine braune Lösung, welche neben vanadigsaurem Alkali 2fach-kohlensaures hält. — Die vanadigsauren Salze sind dunkelbraun oder schwarz. — Im feuchten, oder mit Wasser bedeckten oder darin gelösten Zustande oxydiren sie sich an der Luft leicht unter anfänglicher grüner Färbung zu vanadsauren Salzen, womit meistens Lösung verknüpft ist: die dunkelbraune wässrige Lösung der vanadigsauren Alkalien entfärbt sich dabei von oben nach unten, ohne eine grüne Färbung zu zeigen. Die gelösten vanadigsauren Alkalien färben sich mit Säuren blau durch Bildung von Doppelsalzen; durch Hydrothion purpurroth durch Bildung von Zweifach-Schwefelvanadmetall; und mit Galläpfeltinctur schwarzblau.

Mittlere Oxydationsstufen zwischen Vanadoxyd und Vanadsäure.

Wohl als Verbindungen des Vanadoxyds mit verschiedenen Mengen von Vanadsäure zu betrachten.

1. *Purpurfarbiges Vanadoxyd.*

Schüttelt man Vanadoxydhydrat, welches 24 Stunden lang in nicht völlig verschlossenen lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt war, mit Wasser und filtrirt, so erhält man eine braungrüne Lösung des purpurfarbigen und des grünen Oxyds; das auf dem Filter rückständige Hydrat, mit frischem Wasser gewaschen, färbt dieses dunkelbraun; einer dritten Wassermenge theilt es blofs noch purpurfarbenes mit, eine schön dunkelpurpurne Lösung liefernd, die sich bei abgehaltener Luft hält, aber bei Luftzutritt erst grün, dann gelb färbt. — Theilt das auf dem Filter befindliche Hydrat dem Waschwasser keine Farbe mehr mit, so braucht man es nur einige Zeit der Luft darzubieten, worauf es dieselben Färbungen des Wassers hervorbringt. Berzelius.

2. *Grünes Vanadoxyd.* $VO^2, 2VO^3$.

a. Das nach (1) erhaltene Suboxyd (II, 525) bildet an der Luft langsam etwas grünes Oxyd, um so leichter, bei je niedrigerer Temperatur das Suboxyd dargestellt wurde.

b. Ein inniges Gemenge von 1 Th. (1 At.) Suboxyd und 6 Th. (5 At.) Vanadsäure bis zum Schmelzen erhitzt, liefert ein dunkelgrünes

Glas, dessen Pulver sich in Wasser allmälig zu einer undurchsichtigen grünen Flüssigkeit löst. $VO + 5VO^3 = 2(VO^2, 2VO^3)$. Dasselbe Glas erhält man beim Zusammenschmelzen von 5 Th. (1 At.) Vanadoxyd mit 11 Th. (2 At.) Vanadsäure.

c. Lässt man das feuchte Vanadoxydhydrat an freier Luft austrocknen, wobei es sich erst braun, dann grün färbt, und bringt es in eine kleine Flasche, die man ganz mit Wasser füllt und verschiefst, so erhält man eine undurchsichtige grüne Lösung, welche, filtrirt, und im Vacuum über Vitriolöl abgedampft, eine schwarze, amorphe, rissige, völlig in Wasser lösliche Masse lässt.

d. Durch Vermischen wässriger Lösungen von Vanadoxydsalzen, die keine überschüssige Säure halten, und von vanadsaurem Alkali erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit. z. B. $VO^2, 2SO^3 + 2(KO, VO^3) = 2(KO, SO^3) + VO^2, 2VO^3$. Ein Theil des erzeugten grünen Oxyds fällt, wenn die Lösungen etwas concentrirt sind, nieder, weil es in Wasser, welches ein anderes Salz hält, schwer löslich ist, und das übrige kann daher durch Salmiak noch gröfstentheils gefällt werden. Der Niederschlag löst sich nicht in absolutem, aber in Weingeist von 0,86 spec. Gew. Die wässrige Lösung des grünen Oxyds, so weit verdünnt, dass sie durchsichtig ist, erscheint schön grasgrün. — Wenig Kali färbt die Lösung dunkler; die Flüssigkeit kann, wenn sie nicht zu verdünnt ist, zur Trockne abgedampft werden (während sich die verdünnte durch Bildung von vanadsaurem Kali gelb färbt). Der Rückstand löst sich in Wasser wieder mit grüner Farbe und gibt mit Erd- und schweren Metall-Salzen grüne Niederschläge. Die Kaliverbindung lässt sich als ein Gemisch von vanadigsaurem Kali und vanadsaurem Kali betrachten. — Gröfsere Mengen von Kali fällen aus der grünen Lösung bei gelindem Erwärmen vanadigsaures Kali (weil dieses in kalihaltendem Wasser nicht löslich ist), während vanadsaures gelöst bleibt. — Auch Ammoniak gibt mit der wässrigen Lösung des grünen Oxyds ein grünes Gemisch; eben so kohlensaures Ammoniak, während kohlensaures Kali und Natron die Lösung braun färben, ohne Niederschlag. Berzelius.

3. *Gelbgrünes Vanadoxyd.* $VO^2, 4VO^3$.

Man fällt ein gesättigtes Vanadoxydsalz durch 2fach-vanadsaures Alkali (z. B. $VO^2, 2SO^3 + 2(KO, 2VO^3) = 2(KO, SO^3) + VO^2, 4VO^3$). — Die trockne Verbindung gleicht dem grünen Oxyd; aber sie löst sich schwieriger in Wasser, ertheilt ihm eine mehr gelbgrüne Farbe, und ist daraus vollständiger durch Salmiak fällbar. Berzelius.

4. *Pomeranzengelbes Vanadoxyd.*

Man bietet die wässrige Lösung des purpurnen, grünen oder gelbgrünen Oxyds, welche über 1 Proc. Oxyd halten muss, der Luft dar (ist das Oxyd in noch mehr Wasser gelöst, so geht es völlig in Vanadsäure über). Die Farbe der Lösung geht aus Grün in Gelb, dann in Orange über, und lässt dann beim Verdunsten in gelinder Wärme blasspomeranzengelbe Krystalle, in $22\frac{1}{2}$ Th. Wasser mit Pomeranzenfarbe löslich, und sich beim Erhitzen unter Wasserverlust grün färbend. Berzelius.

C. *Vanadsäure.* VO^3.

Vanadinsäure, Acide vanadique.

Bildung. Durch längeres Erhitzen des Metalls oder eines niedrigern Oxyds an der Luft; durch Oxydation derselben mit Salpetersaure, Salpetersalzsäure oder Salpeter.

Darstellung. a. Aus der Frischschlacke des Taberger Eisens. 1. Man pulvert sie so weit, dass sie durch ein Haarsieb geht, da

die Eisenkörner das feinere Pulvern hindern, übergiefst das mit Wasser befeuchtete Pulver in einer Schale mit etwas Salpetersäure, erwärmt unter Umrühren, bis frische Säure keine oxydirende Wirkung mehr zeigt, glüht den zur Trockne abgedampften Rückstand in einer eisernen Pfanne, pulvert ihn sehr fein, schlämmt ihn und trocknet ihn auf einem Filter. Man mengt 3 Th. dieses Pulvers mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. (trocknem?) kohlensauren Natron innig mittelst 3maligen Durchsiebens, glüht das Gemenge in einer gusseisernen Pfanne mit Deckel 4 Stunden lang so stark, als die Pfanne ertragen kann, pulvert den dichten festen Klumpen, kocht ihn in einem Silberkessel mehrmals mit Wasser aus, neutralisirt die Flüssigkeit genau mit Salpetersäure, die zuvor durch Kochen von aller Untersalpetersäure, welche die Vanadsäure zu Vanadoxyd reduciren würde, befreit ist, filtrirt von der gefällten Kieselerde ab (welche, wenn sie ziegelroth gefärbt sein sollte, durch Ammoniak, dann durch kochendes Wasser vom anhängenden Vanad zu befreien ist), fällt das Filtrat durch salpeter- oder essigsaures Bleioxyd, wäscht den Niederschlag, presst ihn aus, rührt ihn mit concentrirter Salzsäure wiederholt zusammen, fügt Weingeist hinzu, erhitzt das Gemenge einige Stunden fast bis zum Kochen des Weingeistes, und filtrirt. Das blaue Filtrat hält, aufser salzsaurem Vanadoxyd, Phosphorsäure, Alaunerde und Zirkonerde. Man dampft es in einer Retorte ab, löst den Rückstand in Wasser, versetzt die Lösung mit Salpetersäure, sättigt sie dann mit kohlensaurem Kali, dampft sie ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, bis er völlig fliefst, löst ihn in möglichst wenig Wasser, und bringt in die kalte Lösung ein grofses Stück Salmiak, welches vanadsaures Ammoniak fällt. Dieses wird auf dem Filter zur Entfernung der Phosphorsäure mit Salmiaklösung gewaschen, dann durch Weingeist vom Salmiak befreit, und an offner Luft geglüht, wenn man Vanadsäure, oder im verschlossenen Tiegel, wenn man Vanadoxyd erhalten will. Sefström. — Der so erhaltenen Vanadsäure hängt nach Berzelius noch etwas Kieselerde hartnäckig an, welche sich mit derselben in Säuren und Alkalien löst. Um sie zu entfernen, löst man die Vanadsäure in Vitriolöl, fügt hierzu Flusssäure und dampft zur Trockne ab; zuerst entweicht Fluorsilicium, dann die Schwefelsäure. — 2. Berzelius glüht die feingepulverte Schlacke mit gleichviel Salpeter und der doppelten Menge von kohlensaurem Natron, kocht die Masse mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Salpetersäure, fällt es durch salzsauren Baryt oder essigsaures Bleioxyd, digerirt den gewaschenen Niederschlag ½ Stunde mit Vitriolöl, verdünnt die rothe Flüssigkeit mit Wasser, digerirt das Filtrat mit Weingeist, filtrirt die blaue Flüssigkeit, dampft sie zur Syrupdicke ab, hierauf nach Zusatz von etwas Flusssäure im Platintiegel über offnem

Feuer so weit, bis in der Glühhitze alle Schwefelsäure verjagt ist, fügt zur rückständigen Vanadsäure so lange Salpeter in kleinen Antheilen, bis eine herausgenommene Probe der geschmolzenen Masse nach dem Erkalten nicht mehr roth erscheint, löst in Wasser, filtrirt von der aus Alaunerde, Zirkonerde, Kieselerde und wenig Vanadsäure bestehenden Verbindung ab, wäscht diesen Rückstand ein wenig, und fällt aus dem Filtrate durch ein Stück Salmiak das vanadsaure Ammoniak. Wäre die Flüssigkeit alkalisch, so würde etwas basisch-phosphorsaures Ammoniak mit niederfallen. Aus der Verbindung mit den 3 Erden lässt sich die Vanadsäure durch Zweifach-Hydrothion-Alkali ausziehen.

b. Aus der Mansfelder Kupferschlacke. — Man schmelzt 1 Th. gepulverte Schlacke mit 3 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Salpeter in einem schmiedeisernen Tiegel, kocht die gepulverte grüngelbe Masse mit Wasser aus, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wobei es grün wird, und Kieselerde abscheidet dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in reinem (nicht in Säure-haltigem) Wasser auf, fällt das Filtrat durch [nicht überschüssiges] Hydrothion-Ammoniak, röstet den gewaschenen und getrockneten braunen Niederschlag, schmelzt ihn mit etwas Salpeter, löst die Masse in Wasser, neutralisirt die Flüssigkeit mit Salzsäure und fällt durch Salmiak vanadsaures Ammoniak. Kersten (*Pogg.* 51, 539).

c. Aus Uranpecherz. — Dasselbe hält Uran, Vanad, Zink, Blei, Eisen, Kobalt, Kupfer, Arsen und Schwefel. — Man schmelzt das Pulver mit gleichviel Salpeter und kohlensaurem Natron, kocht mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat genau durch Salpetersäure (ein Ueberschuss derselben lässt sich an der gelben Färbung der Flüssigkeit erkennen), fällt durch salzsauren Baryt oder essigsaures Bleioxyd, zersetzt den gewaschenen Niederschlag durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt das gelbe Filtrat, welches neben der Vanadsäure noch Arsensäure hält, mit Ammoniak, und fällt durch ein Stück Salmiak das vanadsaure Ammoniak. Wöhler (*Ann. Pharm.* 41, 345).

d. Aus vanadsaurem Bleioxyd. — Dasselbe hält aufserdem Salzsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und wenig erdige Basen. — Man löst es in Salpetersäure, fällt durch Hydrothion Blei und Arsen, filtrirt, kocht das blaue Filtrat ein wenig, um das Hydrothion auszutreiben, und noch eine Spur Schwefelarsen zu fällen, dampft bei mäfsiger Wärme zur Trockne ab, kocht den dunkelrothen Rückstand mit einer völlig gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welche man nach und nach zusetzt, und filtrirt kochend. Beim Erkalten krystallisirt in weifsen Nadeln das vanadsaure Ammoniak, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Johnston.

Man erhitze das vanadsaure Ammoniak in einem offenen

Tiegel unter öfterem Umrühren nicht bis zum Glühen, bis die schwarze Farbe der Masse in die dunkelrothe übergegangen ist. Berzelius.

Eigenschaften. Erstarrt, nach dem Schmelzen abgekühlt, zu einer stark glänzenden, gelbrothen, an den Kanten gelb durchscheinenden, aus Krystallnadeln bestehenden Masse mit Höhlungen, welche Drusen von kleinen Krystallen enthalten. Hält die Säure Vanadoxyd oder ein anderes schweres Metalloxyd beigemischt, so krystallisirt sie nicht nach dem Schmelzen, sondern bildet blumenkohlförmige Auswüchse, und erscheint schwarz; hält sie weniger Vanadoxyd, so krystallisirt sie zwar, ist aber dunkler, ins Violette. — Das Pulver ist ziegelroth, das feinere rostgelb, um so blasser, je feiner. Die Vanadsäure schmilzt bei anfangender Glühhitze (zu einer gelbrothen. Sefström, dunkelrothen, Johnston, Flüssigkeit); sie krystallisirt dann beim Abkühlen, nachdem sie im Tageslichte zu glühen aufgehört hat, und kommt hierdurch von Neuem ins Glühen, welches von aufsen als glühender Ring anfängt und sich dann in die Mitte zieht, wo es am längsten anhält. Sie zieht sich hierbei bedeutend zusammen, so dass sie leicht vom Tiegel losgeht. — Die Säure ist nicht verdampfbar. Sie leitet nicht die Elektricität. Sie ist geschmacklos und röthet feuchtes Lackmuspapier.

			Berzelius.
V	68,6	74,08	74,045
3 O	24	25,92	25,955
VO^3	92,6	100,00	100,000

(VO^3 = 856,89 + 3 . 100 = 1156,89. Berzelius.)

Zersetzungen. Die Säure verliert bei Abhaltung brennbarer Stoffe selbst in der Weifsglühhitze keinen Sauerstoff. Berzelius. — 1. Durch Kalium beim Erhitzen, unter lebhafter Feuerentwicklung, zu Metall; durch Weifsglühen mit Kohle theils zu Suboxyd, theils zu Metall. Berzelius, Johnston. Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie nach dem Schmelzen zu graphitähnlichem Suboxyd reducirt; bei Zusatz von kohlensaurem Natron lässt sich kein Metall erhalten. Berzelius. — 2. Durch Wasserstoffgas in der Glühhitze und noch darunter zu Suboxyd. — 3. In der wässrigen Lösung zu Oxyd: durch Hydrothion, unter gleichzeitiger Fällung von Schwefel; durch Salzsäure langsam, unter Freiwerden von Chlor; durch phosphorige, schweflige und Untersalpeter-Säure, oder rauchende Salpetersäure; durch die Oxydulsalze mehrerer schwerer Metalle und durch organische Verbindungen, wie Kleesäure, Weinsäure, Citronsäure, Weingeist und Zucker. — 4. Hydrothion-Ammoniak färbt die wässrige Lösung rothbraun.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Wässrige Vanadsäure.* — 1 Th. Säure löst sich in ungefähr 1000 Th. kochendem Wasser. Schüttelt man ihr Pulver mit Wasser, so entsteht eine gelbe Milch, aus der sich der ungelöst bleibende Theil der Säure erst in einigen Tagen absetzt, ohne sich in ein Hydrat verwandelt

zu haben. — Die gelbe, geschmacklose, Lackmus-röthende Lösung setzt beim Abdampfen die meiste Säure im wasserfreien Zustande am Rande der Schale in rothen Ringen ab; doch bilden sich zuletzt, weil der Staub der Luft reducirend wirkt, einige wasserhaltende Krystalle des pomeranzengelben Oxyds (II, 528), durch leichtere Löslichkeit ausgezeichnet. BERZELIUS. Hydrothion fällt daraus ein Gemenge von Vanadoxyd und Schwefel.

b. Mit stärkeren Säuren. — Die Vanadsäure löst sich leicht in stärkeren Säuren zu gelben oder rothen Flüssigkeiten, welche sich beim Kochen oft entfärben und welche beim Verdunsten rothe oder gelbe, zum Theil krystallisirte Verbindungen lassen, von stark zusammenziehendem, hinterher sauerlichen Geschmack, dem der Eisenoxydsalze ähnlich. Die völlig mit Vanadsäure gesättigten Lösungen setzen beim Kochen und Abdampfen einen nicht krystallischen braunrothen Niederschlag ab, welcher überschüssige Vanadsäure hält. — An der Luft färben sich die Lösungen allmälig grün, wohl durch hineinfallenden reducirenden Staub. Durch Hydrothion, Kleesäure, Weinsäure, Weingeist, Zucker u. s. w. werden sie durch Bildung von Vanadoxydsalzen blau. Alkalien geben mit ihnen einen rostbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Alkali mit gelber oder brauner Farbe löst. Hydrothionammoniak gibt einen braunen Niederschlag von Dreifach-Schwefelvanad, in überschüssigem Hydrothionammoniak mit rothbrauner Farbe löslich. Einfach-Cyaneisenkalium fällt sie schön grün, Gallapfeltinctur nach einiger Zeit schwarzblau.

c. Mit Salzbasen zu *vanadsauren Salzen, Vanadates.* — Die einfach-sauren Salze sind in der Regel gelb; doch können die der Alkalien und des Zink-, Kadmium- und Blei-Oxyds auch in einem isomeren farblosen Zustande erhalten werden. Diese Entfärbung tritt ein beim Erhitzen des festen, in einer wässrigen Flüssigkeit befindlichen, oder des in Wasser gelösten Salzes nicht bis zu 100°; oft auch bei gewöhnlicher Temperatur in längerer Zeit, besonders wenn die Flüssigkeit etwas freies oder kohlensaures Alkali enthält. Die zweifach-sauren Salze erscheinen in gröfseren Krystallen morgenroth, in kleineren gelb. — Die vanadsauren Salze zeigen keinen Geschmack, der von der Säure herrührte. Sie halten, wenn die Basis nicht flüchtig oder zerstörbar ist, die Glühhitze ohne Zersetzung aus. — Die meisten sind in Wasser leicht löslich, weniger in solchem, welches überschüssiges Alkali oder Salmiak und andere Salze gelöst hält; die übrigen sind schwer löslich; sie lösen sich nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung färbt sich mit stärkeren Säuren roth, entfärbt sich aber oft wieder nach einiger Zeit; dampft man dieses Gemisch ab, welches von der stärkeren Säure blofs die zur Sättigung der Basis erforderliche Menge hält, so setzt sich eine rothe

Masse ab, welche ein sehr schwer lösliches übersaures vanadsaures Salz ist; bei Ueberschuss der stärkeren Säure scheidet sich eine Verbindung dieser mit überschüssiger Vanadsäure ab. Sie fällen die Salze des Antimon-, Blei-, Kupfer- und Quecksilber-Oxyds pomeranzengelb. Mit Gallapfelaufguss geben sie nach einiger Zeit ein tintenschwarzes Gemisch.

Die Vanadsäure löst sich nicht in wasserfreiem, wenig in wässrigem Weingeist.

D. *Uebervanadsäure?*

Wässrige Vanadsäure gibt mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd ein lebhaft rothes Gemisch. Barreswil (*Compt. rend.* 16, 1085).

Kohlensaures Vanadoxyd scheint nicht für sich bestehen zu können, blofs in Verbindung mit kohlensauren Alkalien.

Vanad und Boron.

Boraxsaures Vanadoxyd. — Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit Borax einen grauweifsen Niederschlag, nicht in Wasser löslich, aber in wässriger Boraxsäure mit blauer Farbe, die an der Luft schnell in Grün übergeht. Berzelius.

Vanad und Phosphor.

A. *Phosphor-Vanad.* — Das Vanad, in dem Dampfe des Phosphors geglüht, nimmt ihn nicht auf. — Beim Weifsglühen des *phosphorsauren* Vanadoxyds mit wenig Zucker in einer Retorte, oder für sich im Kohlentiegel erhält man eine graue porose Masse, die sich zusammendrücken lässt und dabei Farbe und Glanz des Graphits annimmt.

B. *Phosphorsaures Vanadoxyd.* -- Die blaue Lösung des Vanadoxyds in etwas überschüssiger Phosphorsäure, unter 50° verdunstend, liefert kleine blaue Krystalle, die sich von der farblosen, blofs aus Phosphorsäure bestehenden Mutterlauge durch Abgiefsen und Waschen mit Weingeist befreien lassen. Sie lassen beim Erhitzen das wasserfreie Salz als eine weifse, aufgeblähte, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse, welche gleich den Krystallen an der Luft schnell zu einem dicken blauen Syrup zerfliefst. Wird diese jedoch der Weifsglühhitze ausgesetzt, so sintert sie unter unvollständiger Schmelzung zu einer schwarzen, nicht mehr in Wasser löslichen Masse [von pyrophosphorsaurem Vanadoxyd?] zusammen. — Die Krystalle zerfliefsen schnell an der Luft. — Fällt man ihre concentrirte Lösung durch wasserfreien Weingeist, und wäscht den entstandenen gallertartigen, graublauen, nach dem Trocknen fast weifsen Niederschlag mit Weingeist aus, so erhält man ein wahrscheinlich *basisches,* nicht an der Luft zerfliefsendes, nur theilweise in Wasser lösliches Salz.

C. *Phosphorsaure Vanadsäure.* — a. Man dampft die Lösung des phosphorsauren Vanadoxyds in Salpetersäure ab, bis sie roth geworden ist und Dämpfe von Salpetersäure entwickelt. Beim langsamen Erkalten entsteht eine aus feinen Krystallkörnern bestehende citronengelbe Rinde. Die farblose Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch etwas von dieser Verbindung. Man befreit sie durch Abspulen mit kaltem Wasser von der anhängenden Salpetersäure. Sie färbt sich, wenn man ihr Krystallwasser durch Erhitzen austreibt, strohgelb. Sie löst sich sehr langsam, mit citronengelber Farbe, in Wasser.

b. Durch Auflösen der Vanadsäure in Phosphorsäure erhält man eine rothe Lösung, die beim Abdampfen eine rothe zerfliefsliche Masse gibt.

Vanad und Schwefel.

A. *Zweifach-Schwefelvanad.* — *Vanadiges Sulfid.* — Das Vanad nimmt beim Erhitzen mit Schwefel oder beim Glühen in Schwefeldampf keinen Schwefel auf. — 1. Man erhitzt Vanadsuboxyd in einem Strom von Hydrothiongas bis zum vollen Glühen. Hierbei bildet sich Wasser, und es scheidet sich Wasserstoffgas und selbst etwas Schwefel ab. [Es scheint zuerst Einfach-Schwefelvanad zu entstehen, welches dann dem übrigen Hydrothion so lange Schwefel entzieht, bis es in Zweifach-Schwefelvanad verwandelt ist. Zuerst: $VO + HS = VS + OH$; hierauf: $VS + HS = VS^2 + H$]. Vanadoxyd, in Hydrothiongas geglüht, wird zuerst zu Suboxyd reducirt unter Absatz von Schwefel und Wasser [$VO^2 + HS = VO + HO + S$]. — 2. Man mischt ein Vanadoxydsalz mit überschüssigem Hydrothion-Alkali, bis das gefällte Schwefelvanad wieder gelöst ist, und fällt dieses dann durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Das Hydrothion-Alkali darf keinen überschüssigen Schwefel enthalten, sonst mischt sich dem Niederschlage Dreifach-Schwefelvanad bei. Der Niederschlag ist anfangs braun, wird aber bei seiner Vereinigung schwarz. Er lässt sich ohne Zersetzung waschen und trocknen.

Schwarz, zusammengebacken, nimmt beim Druck Glanz an, aber keinen metallischen; gibt ein braunes Pulver.

			Berzelius.
V	68,6	68,19	68,023
2 S	32	31,81	31,977
VS^2	100,6	100,00	100,000

Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer Schwefelflamme und lässt zuerst eine am Rande blaue, in der Mitte purpurne Haut, dann, bei längerem Erhitzen, geschmolzene Vanadsäure. — Wird durch Salpeter- oder Salpetersalz-Säure in schwefelsaures Vanadoxyd verwandelt. — Bleibt in Salz- oder Schwefel-Säure unverändert. — Das nach (1) bereitete löst sich nicht in wässrigem ätzenden und Hydrothion-Kali, aber das nach (2) bereitete löst sich darin mit Purpurfarbe, und in kochendem kohlensauren Kali mit braungelber.

Verbindungen. a. Mit Boraxsäure. — b. Mit basischeren Schwefelmetallen zu *Zweifach-Schwefelvanadmetallen*, oder *Sulfovanaditen*. Die löslichen der Alkalimetalle erhält man entweder durch Sättigen eines vanadigsauren Alkali's mit Hydrothion, $KO,VO^2 + 3HS = KS,VS^2 + 3HO$, oder, theils mit Einfach-Hydrothion-Alkali, theils mit einem andern Salze gemischt, durch Auflösen des Vanadoxydhydrats in wässrigen Zweifach-Hydrothion-Alkalien, oder durch Versetzen eines Vanadoxydsalzes mit Zweifach-Hydrothion-Alkali. [z. B.: $VO^2 + 2(KS,HS) = KS,VS^2 + KS + 2HO$ und: $VO^2,2SO^3 + 3(KS,HS) = KS,VS^2 + 2(KO,SO^3) + 3HS$; hiernach entwickelt sich bei Anwendung eines Vanadoxydsalzes die Hälfte des Hydrothions, und es ist in diesem Falle auch Einfach-Hydrothion-Alkali oder Einfach-Schwefelmetall hinreichend.] — Das Vanadoxydsalz muss frei von Vanadsäure und das Hydrothion-Alkali frei von überschüssigem Schwefel sein, wenn nicht zugleich Dreifach-Schwefelvanadmetall entstehen soll. — Die unlöslichen Zweifach-Schwefelvanadmetalle erhält man durch doppelte Affinität. — Die Verbindungen sind in trocknem Zustande schwarz. Die des Ammoniums, Kaliums und Natriums lösen sich in Wasser mit schöner Purpurfarbe, gleich den übermangansauren Alkalien, welche jedoch durch fremde schwere Schwefelmetalle schmutzig wird. Die Verbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums sind rothbraun und nur wenig in Wasser löslich.

B. *Dreifach-Schwefelvanad.* — *Vanadinsulfid.* — Man fällt die Lösung der Vanadsäure in Hydrothion-Ammoniak, oder die mit Hydrothion gesättigte wässrige Lösung eines vanadsauren Salzes durch überschüssige Schwefel- oder Salz-Säure. — Bei zu wenig Säure fällt eine schwer lösliche Verbindung von Schwefel-Alkalimetall mit sehr überschüssigem Dreifach-Schwefelvanad nieder. Der Niederschlag lässt sich ohne Zersetzung waschen und trocknen.

Im feuchten Zustande heller braun, als feuchtes Zweifach-Schwefelvanad; nach dem Trocknen fast schwarz, doch von leberbraunem Pulver.

			BERZELIUS.
V	68,6	58,83	58,647
3 S	48	41,17	41,353
VS^3	116,6	100,00	100,000

Verliert, in einer Retorte erhitzt, sein drittes At. Schwefel und lässt Zweifach-Schwefelvanad. Wird nicht durch Schwefelsäure zersetzt. Löst sich in ätzenden, kohlensauren und Hydrothion-Alkalien mit rothbrauner Farbe.

Verbindet sich mit elektropositiveren Schwefelmetallen zu *Dreifach-Schwefelvanadmetallen* oder *Sulfovanadaten*. — *Darstellung.* 1. Man sättigt ein gelöstes vanadsaures Alkali mit Hydrothion, oder mischt es mit Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, wobei Ammoniak frei wird (z. B. $KO,VO^3 + 4HS = KS,VS^3 + 4HO$). — 2. Man löst Vanadsäure in Zweifach-

Hydrothionalkali. [Die Auflösung hält zugleich Einfach-Schwefelalkalimetall oder Einfach-Hydrothionalkali; z. B. $VO^5 + 3(KS,HS) = KS,VS^3 + 2KS + 3HO$]. — 3. Man löst Dreifach-Schwefelvanad in wässrigem ätzenden, kohlensauren oder Hydrothion-Alkali. [Bei ätzendem und kohlensaurem Alkali entsteht ohne Zweifel zugleich vanadsaures Alkali; z. B. $4VS^3 + 4KO = 3(KS,VS^3) + KO,VO^3$]. — 4. Man schmelzt Körper, die Vanad enthalten, mit kohlensaurem Kali und Schwefel. Dieses Verfahren liefert weniger reine Verbindungen, dient jedoch, um das Vanad aus verschiedenen andern Verbindungen auszuziehen. — 4. Die unlöslichen Verbindungen der Erd- und schweren Metalle erhält man durch Fällung der löslichen mittelst eines Erd- oder schweren Metallsalzes.

Die Dreifach-Schwefelvanadmetalle sind in trockner Gestalt schwarzbraun. Die des Kaliums und Natriums lösen sich leicht in Wasser mit rothbrauner Farbe, die des Baryums, Strontiums und Calciums schwierig, die übrigen nicht. Aus den Lösungen fällen Säuren im Ueberschuss das braune Dreifach-Schwefelvanad, doch wird von diesem im Moment der Fällung durch Salzsäure, fast gar nicht durch Schwefelsäure, ein kleiner Theil zersetzt, so dass die Flüssigkeit blau gefärbt erscheint. Weingeist gibt mit der wässrigen Lösung einen dunkelrothen krystallischen Niederschlag.

C. *Schwefelsaures Vanadoxyd.* — a. *Basisch.* — Man sättigt in gelinder Wärme verdünnte Schwefelsäure oder eine etwas concentrirte Lösung des Salzes b völlig mit Vanadoxydhydrat, und verdampft die Lösung bei gelinder Wärme oder im Vacuum über Vitriolöl. — Der blaue, durchscheinende, amorphe Rückstand, einige Zeit auf 100° erhitzt, färbt sich braun, bleibt jedoch mit blauer Farbe in Wasser löslich. — Lässt man die Lösung freiwillig an der Luft verdunsten, so färbt sie sich grün, und setzt bei weiterer Concentration grünes Oxyd ab, wobei sie zu einer concentrirten blauen Lösung des Salzes b wird.

b. *Zweifach.* — Man löst Vanadsäure oder durch Glühen des vanadsauren Ammoniaks erhaltenes Vanadoxyd in einem erwärmten Gemisch von gleichviel Vitriolöl und Wasser, und fügt hierzu entweder so lange Kleesäure, als sich Kohlensäure entwickelt, oder verdünnt die Lösung mit Wasser, leitet so lange Hydrothion hindurch, bis alle Vanadsäure zu Oxyd reducirt ist, und dampft das Filtrat ab. — Man giefst von der gebildeten hellblauen Krystallrinde, welche wahrscheinlich ein saures Salz ist, da ihr der Weingeist Säure entzieht, die saure Mutterlauge, die noch etwas Salz gelöst hält, ab, wäscht die Rinde einigemal mit Weingeist, und stellt sie dann, mit Weingeist übergossen, einige Zeit hin. Hierbei zerfällt die Rinde unter Aufquellen zu einem

himmelblauen lockeren Pulver, aus feinen Krystallschuppen bestehend, welches man auf dem Filter mit absolutem Weingeist wäscht (der sich durch Auflösung einer Spur Salz *blau färbt*), dann im Vacuum, welches Chlorcalcium oder Vitriolöl hält, trocknet. Dasselbe zerfliefst an warmer feuchter Luft zu einem Syrup; überlasst man diesen in der Kalte in trockner Luft sich selbst, so liefert er allmälig gerade rhombische Saulen, an den scharfen Ecken abgestumpft, von der Farbe des Kupfervitriols. Sehr wenig überschüssige Schwefelsäure begünstigt die Krystallisation.

	Trocken.			Krystallisirt.		Berzelius.
VO^2	84,6	51,4	VO^2	84,6	42,17	41,36
$2SO^3$	80	48,6	$2SO^3$	80	39,88	40,52
			4HO	36	17,95	18,12
$VO^2,2SO^3$	164,6	100,0	+4Aq	200,6	100,00	100,00

Das durch den Weingeist erhaltene pulverige Salz hat die Zusammensetzung des krystallisirten.

Das Salz, in einer Retorte geglüht, liefert Wasser dann schweflige Säure, dann wasserfreie Schwefelsäure und lässt reine, geschmolzene Vanadsäure. — Mit Wasser von 10° geschüttelt, bleibt es darin schweben, und löst sich erst in längerer Zeit, so dass nach 12 Stunden nur der gröfsere Theil gelöst ist; es löst sich rasch in Wasser von 60° und noch rascher in kochendem; an warmer feuchter Luft zerfliefst es schneller, als es sich in Wasser von 10° löst. Die Lösung ist blau. Absoluter Weingeist löst das Salz unbedeutend, Weingeist von 0,833 spec. Gew. reichlich.

D. *Schwefelsaure Vanadsäure.* — a. *Basisch.* — Man kocht die verdünnte wässrige Lösung von c bis zur Trübung und sammelt den Niederschlag auf dem Filter.

b. *Zweifach.* — $VO^3,2SO^3$. — Man dampft die Lösung des zweifach-schwefelsauren Vanadoxyds in Salpetersäure zur Trockne ab. Rothe zerfliefsliche Salzmasse, fast ohne Färbung in Wasser löslich.

c. *Dreifach.* — $VO^3,3SO^3$. — Man löst Vanadsäure in einem erhitzten Gemisch von Vitriolöl mit halb soviel Wasser, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur über der Weingeistlampe, und entfernt diese, sobald sich keine Nebel von Schwefelsäure mehr entwickeln. — Kleine, rothbraune Krystallschuppen, an der Luft sehr schnell zu einem braunrothen Syrup zerfliefsend, der sich mit Wasser oder Weingeist ohne Trübung mischen lässt, dessen wässriges Gemisch jedoch beim Aufkochen das Salz a fallen lässt, während Salz d gelöst bleibt.

d. *Uebersauer.* — Die so eben erwähnte, von Salz a abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen einen rothen Syrup.

E. *Boraxsaures Zweifachschwefelvanad.* — Leitet man durch wässriges 4fach-boraxsaures Vanadoxyd Hydrothion-

gas, so entsteht eine klare, dunkelgelbbraune Lösung des Zweifach-Schwefelvanads in Boraxsäure, aus welcher wenig Schwefelsäure das Schwefelvanad unter Entfärbung der Flüssigkeit fällt. Sie färbt sich an der Luft immer heller, ins Grüne, und lässt beim Abdampfen ein dunkelgrünes Gemenge von grünem Vanadoxyd, Schwefel und krystallisirter Boraxsäure.

Vanad und Iod.

Gewässertes Zweifach-Iodvanad, oder *Zweifach-Hydriod-Vanadoxyd*. — Das glühende Vanad ist ohne Einwirkung auf Ioddampf. — Die blaue Lösung des Vanadoxyds in wässrigem Hydriod färbt sich an der Luft bald grün und lässt beim freiwilligen Verdunsten eine braune halbflüssige Masse, in Wasser mit schwarzbrauner Farbe löslich, mit Vitriolöl Ioddampf entwickelnd.

Vanad und Brom.

Gewässertes Zweifach-Bromvanad oder *Zweifach-Hydrobrom-Vanadoxyd*. — Die blaue Auflösung des geglühten Vanadoxyds in wässrigem Hydrobrom wird beim freiwilligen Verdunsten grün. Sie trocknet im Vacuum zu einem blauen Gummi ein, welches bei gelindem Erhitzen violettbraun wird, sich aber noch fast völlig in Wasser löst. Weingeist fällt aus der syrupdicken wässrigen Lösung die Verbindung als eine Gallerte, welche beim Verdunsten des Weingeistes sich wieder löst.

Vanad und Chlor.

A. *Wässriges Zweifach-Chlorvanad* oder *zweifach-salzsaures Vanadoxyd*. — a. *Blaue Modification*. — Vanadsäure, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, löst sich als Vanadoxyd unter Chlorentwicklung; um den ungelösten Theil der Vanadsäure in Vanadoxyd zu verwandeln und zu lösen, digerirt man die Flüssigkeit mit Vanad, oder Vanadsuboxyd oder Zucker oder Weingeist, oder lässt Hydrothion einwirken. Die blaue Lösung lässt beim Verdunsten einen blauen Syrup, der nichts Krystallisches zeigt, und nach dem völligen Eintrocknen in der Wärme unter Salzsäureverlust einen braunen Ueberzug, der gröfstentheils unlösliches *basisches Salz* ist. Die concentrirte Lösung des einfach-sauren Salzes wird nicht durch Weingeist gefällt.

b. *Braune Modification*. — Man löst das durch Glühen des vanadsauren Ammoniaks im verschlossenen Tiegel erhaltene Vanadoxyd in erwärmter concentrirter Salzsäure bis zur Sättigung. Auch hierbei entwickelt sich etwas Chlor, weil dem Vanadoxyd Vanadsäure beigemengt ist. — Die dunkelbraune Lö-

sung trocknet beim freiwilligen Verdunsten nicht ein, sondern lässt eine schwarze, nicht zähe Flüssigkeit, mit Wasser wieder zu einer durchsichtigen braunen Flüssigkeit mischbar, welche beim Abdampfen in der Wärme allmälig blau wird, so wie auch ein wenig Schwefelsäure die hinreichend concentrirte braune Modification ohne alle Gasentwicklung oder Fällung sogleich in die blaue überführt.

B. *Dreifach-Chlorvanad.* — *Vanad-Superchlorid.* — Das rothglühende Vanad verbrennt in Chlorgas und bildet einen grüngelben Dampf, der sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet. Johnston. — Man leitet Chlorgas durch ein glühendes Gemeng von Vanadsuboxyd und Kohle. Um die sich verdichtende dunkelgelbe Flüssigkeit vom überschüssigen Chlor zu befreien, leitet man durch den erkalteten Apparat durch Chlorcalcium getrocknete Luft, bis dieselbe nicht mehr den Geruch nach Chlor, sondern den nach Salzsäure zeigt. Da die Luft etwas Chlorvanad mit sich fortreifst, so leitet man sie durch verdünntes Ammoniak, um das Vanad nicht zu verlieren.

Hellgelbe Flüssigkeit, über 100° kochend.

			Berzelius.
V	68,6	39,25	
3 Cl	106,2	60,75	57,64
VCl^3	174,8	100,00	

Das Chlorvanad lässt sich über Kalium kochen, ohne zersetzt zu werden; aber im Chlorvanaddampf verbrennt das stärker erhitzte Kalium unter Abscheidung von Vanad zu Chlorkalium. — An der Luft verbreitet das Chlorvanad einen gelbrothen Nebel, indem es durch das Wasser derselben in Salzsäure und niederfallende, zart vertheilte Vanadsäure zersetzt wird, und es zerfliefst schnell zu einer dicken rothen Flüssigkeit, die mit Vanadsäure bedeckt ist. Es trübt sich mit wenig Wasser durch Abscheidung eines Theils der erzeugten Vanadsäure, die wenig Salzsäure hält, und bildet mit mehr Wasser eine klare, blassgelbe Flüssigkeit vom Geschmack des salzsauren Eisenoxyds, die sich in einigen Tagen, schneller beim Erwärmen, unter Entwicklung von Chlor und Bildung von salzsaurem Vanadoxyd erst grün, dann blau färbt, und auf Gold auflösend wirkt. Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen der Vanadsäure in kalter concentrirter Salzsäure. — Das Chlorvanad gibt mit absolutem Weingeist ein klares rothes Gemisch, welches sich jedoch noch schneller, als die wässrige Lösung, unter Bildung von Salznaphtha erst grünt, dann bläut. — Das Dreifach-Chlorvanad löst, wenn das Wasser abgehalten wird, weder Vanad, noch andere schwere Metalle; in Dampfgestalt durch ein glühendes Gemenge von Suboxyd und Kohle geleitet, bleibt es unverändert.

Vanad und Fluor.

A. *Zweifach-Fluorvanad* und *zweifach-flusssaures Vanadoxyd.* — Die blaue Lösung des Vanadoxyds in wässriger Flusssäure lässt beim Abdampfen einen braunen, völlig in Wasser löslichen Rückstand; beim freiwilligen Verdunsten lässt sie einen grünlichen Syrup, in welchem sich grüne Krystalle bilden. Diese lösen sich in absolutem Weingeist mit grünlicher Farbe, die durch Hydrothion in Blau übergeführt wird. — Das Zweifach-Fluorvanad ist mit Fluorkalium und Fluornatrium verbindbar.

B. *Dreifach-Fluorvanad* und *dreifach-flusssaure Vanadsäure.* — Beim Erhitzen eines Gemenges von Fluornatrium und vanadsaurem Natron mit Vitriolöl geht blofs Flusssäure über; die Vanadsäure bleibt im sauren schwefelsauren Natron. — Gelind erwärmte Flusssäure löst die Vanadsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche, unter 40° verdunstet, eine farblose, völlig in Wasser lösliche Salzmasse lässt. Diese gibt bei starkem Erhitzen unter Säureverlust eine rothe, noch in Wasser ohne Färbung lösliche Masse; bei noch stärkerem Erhitzen entweicht alle Flusssäure und es bleibt reine Vanadsäure.

Vanad und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Vanadoxyd.* — Man löst das Metall, Suboxyd oder Oxydhydrat in Salpetersäure. Das in dieser blauen Auflösung enthaltene Oxyd nimmt selbst beim Kochen derselben aus der Salpetersäure nicht mehr Sauerstoff auf; aber beim freiwilligen Verdunsten wird sie grünlich, und trocknet endlich unter Zersetzung der Salpetersäure zu einer rothen Masse von Vanadsäure ein, die noch ein wenig Salpetersäure hält.

B. *Salpetersaure Vanadsäure.* — Verdünnte Salpetersäure löst wenig Vanadsäure auf; die gelbliche Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten einen rothen Rückstand, aus welchem Wasser noch etwas salpetersaure Vanadsäure auszieht.

C. *Vanadigsaures Ammoniak.* — Man fügt zu der gelinde erwärmten Lösung eines Vanadoxydsalzes überschüssiges Ammoniak, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder mit schwarzbrauner Farbe gelöst ist, und lässt die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gefäfse langsam erkalten. Das vanadigsaure Ammoniak scheidet sich unter Entfärbung der ammoniakalischen Flüssigkeit als braunes Krystallpulver ab. Dieses löst sich in Wasser mit brauner Farbe und wird daraus durch Ammoniak wieder als braunes Pulver gefällt. Lässt man die wässrige Lösung im Vacuum neben Chlorcalcium verdunsten, so bleibt, unter Ammoniakverlust, ein brauner, nicht mehr in Wasser löslicher Rückstand.

D. *Untervanadsaures Ammoniak.* — Verbindung des Ammoniaks mit vanadiger und Vanad-Säure zugleich. — Setzt man die Lösung des Vanadoxydhydrats in wässrigem kohlensauren Ammoniak in einem hohen engen Cylinder der Luft aus, so bilden sich auf dem Boden schwarzgrüne strahlige Krystalle. — Aetzendes und kohlensaures Ammoniak gibt mit der grünen wässrigen Lösung des grünen Oxyds ein grünes Gemisch.

E. *Vanadsaures Ammoniak.* — a. *Einfach.* — α. *Weifse Modification.* — 1. Man bereitet durch Digestion von Vanadsäure mit Ammoniak im verschlossenen Gefäfse eine rothgelbe Lösung des 2fach-vanadsauren Ammoniaks, übersättigt sie mit Ammoniak, erwärmt das gelbe Gemisch, bis es sich entfärbt hat, und lasst es dann freiwillig verdunsten, oder fallt das Salz daraus durch Weingeist. — 2. Man stellt in eine Lösung des einfach-vanadsauren Kali's oder Natrons ein zur Sättigung der Flüssigkeit mehr als hinreichendes Stück Salmiak. Das vanadsaure Ammoniak fällt fast vollständig nieder, weil es in Wasser, welches mit Salmiak gesättigt ist, fast unlöslich ist. Das noch Gelöste lässt sich durch Weingeist fällen, oder, als Schwefelvanad, durch Versetzen erst mit Zweifach-Hydrothion-Alkali, dann mit einer Säure. — Man wascht das gefallte weifse Krystallmehl erst mit gesattigter Salmiaklösung, dann mit 60-procentigem Weingeist, löst es dann in kochendem Wasser, welches etwas Ammoniak hält, kühlt zum Krystallisiren ab, und trocknet das Salz zwischen 20 und 30°.

Farblose, durchscheinende, krystallisch-körnige Rinde.

Krystallisirt, bei 60° getrocknet.			BERZELIUS.
NH^3	17	14,33	
VO^3	92,6	78,08	77,59
HO	9	7,59	
NH^4O,VO^3	118,6	100,00	

Das Salz färbt sich bei schwächerm Erhitzen unter Verlust von etwas Ammoniak citronengelb, dann bei stärkerm braun, und lässt, bis zum Glühen erhitzt, unter Entwicklung von Ammoniak, Stickgas und Wasser, vanadsaures Vanadoxyd. Beim raschen Glühen im bedeckten Tiegel lasst es ein Gemenge von Vanadsuboxyd, Vanadoxyd und vanadsaurem Vanadoxyd. Der Rückstand färbt daher das Wasser grün; kochendes Ammoniak zieht aus ihm die Vanadsäure, hierauf Schwefelsäure das Oxyd, und das Suboxyd bleibt. Hierbei wirkt das entwickelte Ammoniakgas auf den Theil der Vanadsäure, welcher zuerst sein Ammoniak verliert und zuerst erhitzt ist, desoxydirend; für die Reduction der zuletzt blofsgelegten und erhitzten Vanadsäure fehlt es an Ammoniak. — Das Salz löst sich sehr langsam und sparsam in kaltem Wasser, ohne Farbe; schnell in kochendem mit gelber. Diese gelbe Färbung scheint nicht von Ammoniakverlust herzurühren, denn sie erfolgt auch, wenn man das Salz mit kaltem Wasser in eine verschlossene Flasche bringt, und diese in kochendes Wasser taucht. Die gelbe Lösung wird durch Salmiak oder Weingeist gelb gefällt, entfärbt sich jedoch bei Zusatz von Ammoniak, und wird dann durch Salmiak weifs gefällt. — Die wässrige Lösung gibt mit Galläpfelaufguss eine schwarze Flüssigkeit, die als fast unauslöschliche Tinte dienen kann.

β. *Gelbe Modification.* — Man verfährt wie bei Darstellung (1) der weifsen Modification, nur unterlasst man das Erhitzen der gelben Flussigkeit bis zur Entfärbung, und lässt sie freiwillig verdunsten. Man erhält undeutliche citronengelbe Krystalle, mit derselben Farbe in kaltem Wasser löslich und daraus wieder durch Weingeist fällbar.

b. *Zweifach.* — 1. Man sättigt wässriges Ammoniak in einer verschlossenen erwärmten Flasche mit Vanadsäure, und lässt die Lösung verdunsten. — 2. Besser: Man fügt zu einer fast kochenden Lösung des einfach-sauren Salzes unter öfterem Umrühren nach und nach kleine Mengen von concentrirter Essigsäure, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und lässt die morgenrothe Flüssigkeit zum Krystallisiren erkalten. — Grofse morgenrothe, durchsichtige Krystalle, in Wasser löslich, daraus durch Weingeist als citronengelbes Pulver fällbar.

c. *Uebersaures.* — Die mit Salzsäure gemischte Lösung des zweifach-vanadsauren Ammoniaks, zuerst bei 30° bis 40° verdunstet, dann, wenn sie sich entfärbt hat, bei gewöhnlicher Temperatur, setzt höchst kleine, würfelige, braune Körner ab, ein Gemenge von übersaurem vanadsauren Ammoniak und basisch salzsaurem Vanadoxyd.

F. *Kohlensaures Vanadoxyd-Ammoniak.* — Die blaue Auflösung des Vanadoxyds in überschüssigem zweifach-kohlensauren Ammoniak.

G. *Zweifachschwefelvanad-Hydrothion-Ammoniak.* — Im trocknen Zustande schwarz, im gelösten schön purpurroth.

H. *Dreifachschwefelvanad-Hydrothion-Ammoniak.* — Die Auflösung der Vanadsäure in Zweifach-Hydrothionammoniak, schnell abgedampft, setzt ein weifsgraues Gemenge von Schwefel und von Dreifach-Schwefelvanadammonium mit Ueberschuss des Schwefelvanads ab. Dieser Niederschlag liefert bei der Destillation Wasser, Schwefel und Hydrothionammoniak.

I. *Basisches Hydrobrom-Vanadoxyd-Ammoniak.* — Wird aus dem Hydrobrom-Vanadoxyd durch Ammoniak mit grüngrauer Farbe gefällt.

K. *Basisch salzsaures Vanadoxyd-Ammoniak.* — Ammoniak gibt mit salzsaurem Vanadoxyd einen grüngrauen, nicht in Wasser löslichen Niederschlag.

L. *Dreifachchlorvanad-Ammoniak.* — Das Dreifachchlorvanad verschluckt das Ammoniakgas rasch, unter starker Erhitzung, und verwandelt sich in eine weifse, nicht krystallische Masse, die sich durch die erzeugte Hitze zum Theil sublimirt. Sie zersetzt sich noch unter der Glühhitze

in einem Strom von Ammoniakgas in Stickgas, Wasser und Vanad (II, 524, 3).

Vanad und Kalium.

A. *Vanadigsaures Kali.* — Man versetzt die heifse Lösung des schwefel- oder salz-sauren Vanadoxyds mit Kali in geringem Ueberschuss, und lasst das Gemisch in verschlossenem Gefäfs erkalten, wobei seine braune Farbe unter Absatz glänzender bräunlicher Krystallschuppen ins Blassgelbe übergeht. Man wäscht die Schuppen, wenn man schwefelsaures Vanadoxyd angewandt hatte, zuerst mit etwas Kalilauge, dann mit Weingeist, presst sie aus, und trocknet sie im Vacuum. — Braune, perlglänzende, luftbeständige Masse. — Löst sich sehr reichlich in Wasser zu einer braunen, undurchsichtigen Flüssigkeit. Diese der Luft dargeboten, entfarbt sich durch Bildung von vanadsaurem Kali. Ueberschüssiges Kali fällt aus der braunen Lösung das vanadigsaure Kali als braunes Pulver, welches sich beim Erwärmen wieder löst, aber beim Erkalten gröfstentheils wieder anschiefst, so dass die Flüssigkeit nur blassgelb bleibt.

B. *Untervanadsaures Kali.* — s. die Verhältnisse des grünen Oxyds gegen Kali (II, 528, d).

C. *Vanadsaures Kali.* — a. *Einfach.* — Die farblose Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten zuerst einen Syrup, dann eine milchweifse, erdige Masse. Hält diese etwa überschüssiges Kali, so lässt sich dieses durch kaltes Wasser ausziehen, weil sich das Salz schwierig in kaltem Wasser, besonders wenn es Kali hält, löst. — Das Salz schmilzt leicht zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weifsen Masse gesteht. — Es löst sich langsam in kaltem, schneller in kochendem Wasser. Eine gelbe Modification dieses Salzes lässt sich nicht darstellen.

b. *Zweifach.* — 1. Man schmelzt Salz a mit Vanadsäure in richtigem Verhältnisse zusammen. — 2. Man kocht Salz a mit Vanadsäure und Wasser. — Bei 1 und 2 bleibt dem zweifachsauren Salze einfach-saures beigemischt. — 3. Am besten: Man fügt zu der fast kochenden Lösung des Salzes a in Wasser allmälig unter öfterem Umrühren kleine Mengen von concentrirter Essigsäure, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, filtrirt, wofern sich etwa Kieselerde ausgeschieden hat, fällt die morgenrothe Flüssigkeit, die, falls sie zu verdünnt sein sollte, zuvor zu concentriren ist, durch Weingeist, wäscht den Niederschlag mit Weingeist, löst ihn in kochendem Wasser, und lässt die Lösung zum Krystallisiren erkalten. Die erhaltenen Krystalle werden durch Erhitzen entwässert.

Das trockne Salz ist ziegelroth; es schmilzt ziemlich leicht und gesteht beim Erkalten zu einer gelben Masse. —

Das krystallisirte Salz erscheint theils in pomeranzengelben, zu einer Rinde vereinigten Blättern, theils in fast metallglänzenden citronengelben Schuppen. — Das krystallisirte Salz löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heifsem Wasser, und zwar in gröfseren Mengen desselben ohne Veränderung; aber wenig heifses Wasser zieht daraus ein Gemisch von einfach- und zweifach-saurem Salz, während übersaures Salz ungelöst bleibt. War das Salz zuvor entwässert oder geschmolzen, so scheidet es bei der Behandlung fast immer übersaures Salz ab. Die heifse Lösung lässt beim Erkalten das meiste zweifach-saure Salz anschiefsen, während das einfach-saure Salz gelöst bleibt. — Mischt man die concentrirte Lösung des zweifach-sauren Salzes heifs mit Kali, so entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit einfach-saures; nimmt man dagegen die Mischung in der Kälte vor, so trübt sich die Flüssigkeit bei einer gewissen Menge von Kali, setzt Schuppen des zweifach-sauren Salzes ab, von welchem sich der Rest durch Weingeist als ein gelbes Pulver fällen lässt. Dieses färbt sich jedoch durch die Wirkung des Weingeistes grün, und löst sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe, die beim Abdampfen der Lösung wieder in die gelbe des zweifach-vanadsauren Kali's übergeht.

Trocken.			Krystallisirt.			Berzelius.
KO	47,2	20,31	KO	47,2	18,20	89,58
$2VO^5$	185,2	79,69	$2VO^5$	185,2	71,39	
			3HO	27	10,41	10,42
$KO,2VO^5$	232,4	100,00	+3Aq	259,4	100,00	100,00

c. *Uebersaures.* — Bleibt bei der Lösung von b in wenig heifsem Wasser zurück.

D. *Kohlensaures Vanadoxyd-Kali.* — Wie bei Ammoniak.

E. *Zweifach-Schwefelvanadkalium.* — Die schwarze Verbindung löst sich in Wasser mit lebhaft purpurrother Farbe.

F. *Dreifach-Schwefelvanadkalium.* — Wird aus seiner wässrigen rothbraunen Lösung durch Weingeist mit scharlachrother Farbe gefällt, die beim Waschen mit Weingeist in Braun übergeht. Bei der Verdunstung der wässrigen Lösung im Vacuum bleibt eine schwarzbraune erdige Masse, in Wasser wieder völlig löslich.

G. *Schwefelsaures Vanadoxyd-Kali.* — Man mischt in wässriger Form schwefelsaures Kali mit etwas überschüssigem schwefelsauren Vanadoxyd, dampft zur Syrupdicke ab und fällt durch Weingeist. Hellblauer Niederschlag, leicht in Wasser löslich. — Oder man löst 1 At. KO,SO^3 mit 1 At. $VO^2,2SO^3$ in Wasser. Die Lösung trocknet zu einem blassblauen undurchsichtigen Gummi ein, welches lange weich bleibt, dann hart wird und muschligen Bruch zeigt.

H. *Schwefelsaures Vanadsäure-Kali.* — Wässriges einfach-vanadsaures Kali, nach dem Zusatz von etwas

Schwefelsäure freiwillig verdunstend, wird erst roth, dann farblos, und setzt zuletzt sehr feine, zu Körnern vereinigte Nadeln ab, sehr schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

I. *Zweifach-Fluorvanadkalium.* — Blau, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Vanad und Natrium.

A. *Vanadsaures Natron.* — a. *Einfach.* — Wie das Kalisalz.

b. *Zweifach.* — Grofse durchsichtige morgenrothe Krystalle, sich an der Luft durch Verwitterung gelb färbend, leichter, als das Kalisalz, in Wasser löslich, und daraus durch Weingeist völlig fällbar. — Vanadsäure, mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr geschmolzen, zieht sich in die Kohle.

B. Die Vanadsäure löst sich im Borax in der äufsern Löthrohrflamme mit gelber Farbe, die in der innern grün wird, oder, bei grofser Sättigung, in der Hitze braunlich und erst beim Erkalten grün. Die grüne Farbe geht in der äufsern wieder in die gelbe über, oder verschwindet bei wenig Vanad gänzlich. (Unterschied von Chrom.)

C. *Phosphorsaures Vanadsäure-Natron.* — Die wässrige Lösung von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Vanadoxyd, mit Salpetersäure bei gelinder Wärme verdunstet, entfärbt sich, und setzt grofse citronengelbe Körner und Warzen ab, aus feinen Krystallnadeln bestehend, durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge zu befreien. Löst sich sehr langsam in Wasser mit gelber Farbe, und die Lösung gibt beim Abdampfen keine Krystalle mehr, sondern trocknet zu einem gelben, in Wasser wieder löslichen Firniss ein.

Die Vanadsäure verhält sich vor dem Löthrohr gegen Phosphorsalz wie gegen Borax.

D. *Zweifach-Fluorvanadnatrium.* — Blau, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Vanad und Lithium.

Vanadsaures Lithon. — a. *Einfach.* — Schiefst aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung in farblosen feinen, concentrisch zu Kugeln vereinigten Nadeln an; leicht in Wasser löslich.

b. *Zweifach.* — Schiefst aus der gelben syrupdicken Lösung in grofsen, morgenrothen Krystallen an, an trockner Luft verwitternd, aus der wässrigen Lösung durch Weingeist sehr unvollständig fällbar, weil es sich zwar nicht in absolutem, aber in wässrigem Weingeist löst.

Vanad und Baryum.

A. *Vanadsaurer Baryt.* — a. *Basisch.* — Die wässrige Lösung von b gibt bei Zusatz von Barytwasser nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, der dann weifs wird.

b. *Einfach.* — Die Lösung des farblosen einfach-vanadsauren Ammoniaks in Wasser, mit salzsaurem Baryt gemischt, färbt sich bald gelb und gibt einen gelben gallertartigen Niederschlag, welcher sich in der Kalte erst nach mehreren Stunden weifser färbt, aber beim Erhitzen des Gemisches sogleich weifs und dichter wird. Der weifse und der gelbe Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung. Er verliert beim Glühen sein Krystallwasser, und erscheint dann in der Hitze gelb, in der Kalte weifs. In völliger Glühhitze schmilzt er zu einer gelbbraunen Masse, dem Kolophonium ähnlich. Das ungeglühte Salz löst sich ein wenig in Wasser, das weifse ohne, das gelbe mit gelber Farbe; die Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten kleine weifse Krystallkörner ab. In Vitriolöl löst sich das Salz mit rother Farbe.

	Wasserfrei.			Bei 60° getrocknet.		Berzelius.
BaO	76,6	45,27	BaO	76,6	42,98	42,25 bis 43,24
VO^3	92,6	54,73	VO^3	92,6	51,97	50,90 „ 51,31
			HO	9	5,05	5,79 „ 5,56
BaO,VO^3	169,2	100,00	+Aq	178,2	100,00	98,94 100,11

c. *Zweifach.* — Das klare wässrige Gemisch von 2fach-vanadsaurem Kali mit salzsaurem Baryt setzt beim freiwilligen Verdunsten kurze pomeranzengelbe Säulen ab, oder, mit so viel Weingeist gemischt, dass es eben anfängt sich zu trüben, glänzende, citronengelbe Schuppen. Schwer in Wasser löslich.

B. *Dreifach-Schwefelvanadbaryum.* — Lässt sich krystallisch erhalten, ist ein wenig in Wasser löslich, und lässt sich daher nur aus concentrirten Flüssigkeiten fällen.

Vanad und Strontium.

A. *Vanadsaurer Strontian.* — a. *Basisch.* — Wie bei Baryt.

b. *Einfach.* — Wie bei Baryt, jedoch etwas löslicher, daher der salzsaure Strontian durch einfach-vanadsaures Ammoniak erst nach einiger Zeit in weifsen Krystallkörnern gefällt wird. Ein gelbgefärbtes Salz kommt hier nicht vor.

c. *Zweifach.* — Glänzende pomeranzengelbe Krystalle, löslicher, als das entsprechende Barytsalz.

B. *Dreifach-Schwefelvanadstrontium.* — Wie Baryum.

Vanad und Calcium.

A. *Vanadsaurer Kalk.* — a. *Basisch.* — Wie bei Baryt, doch fallt er langsamer nieder.

b. *Einfach.* — Noch löslicher, als das Strontiansalz; schiefst beim langsamen Verdunsten eines wässrigen Gemisches von einfach-vanadsaurem Ammoniak und salzsaurem Kalk als eine weifse oder gelbliche Rinde an. Wird aus seiner wässrigen Lösung durch Weingeist unvollständig gefällt.

c. *Zweifach.* — Grofse, morgenrothe, nicht verwitternde, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

B. *Dreifach-Schwefelvanadcalcium.* — Wie Baryum.

Vanad und Magnium.

Vanadsaure Bittererde. — a. *Einfach.* — Man kocht Magnesia alba mit Vanadsäure und Wasser. Das farblose Filtrat, an der Luft verdunstend, lässt einen Syrup, der allmälig zu einer concentrisch-strahligen Masse erstarrt. Sehr leicht in Wasser löslich. — b. *Zweifach.* — Die wässrige Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten gelbe Blätter, bei Zusatz von Weingeist, der nicht Alles fällt, ein gelbes Pulver. Schwer in Wasser löslich.

Vanad und Yttrium.

Vanadsaure Yttererde. — Das durch Mischen eines Yttererdesalzes mit einfach-vanadsaurem Alkali gebildete einfach-saure Salz fällt als gelbes Pulver nieder; das bei Anwendung von zweifach-vanadsaurem Alkali entstehende zweifach-saure Salz bleibt gelöst.

Vanad und Glycium.

Vanadsaure Süfserde. — Die einfach- und die zweifach-saure ist ein gelbes Pulver, wenig, mit gelber Farbe, in Wasser löslich.

Vanad und Alumium.

Vanadsaure Alaunerde. — Wie bei Süfserde, nur weniger in Wasser löslich.

Vanad und Thorium.

Vanadsaure Thorerde. — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität zu fällen; gelb, nicht in Wasser löslich. — b. *Zweifach.* — Löslich.

Vanad und Zirkonium.

Vanadsaure Zirkonerde. — Zirkonerdesalze färben sich mit einfach- und zweifach-vanadsaurem Alkali ohne alle Fällung gelb.

Vanad und Silicium.

A. *Kieselsaures Vanadoxyd.* — Wird als hellgraues

Pulver gefällt, welches sich an der Luft erst braun, dann grün färbt, und dann nicht mehr in Wasser löslich ist.

B. *Phosphorsaure Vanadsäure mit phosphorsaurer Kieselsäure.* — Wird bei der Bereitung der Vanadsäure aus der Taberger Schlacke (II, 529) gewonnen. Lässt sich auch erhalten, wenn man phosphorsaures, kieselsaures und vanadsaures Natron in Salpetersäure löst, so weit abdampft, dass eine citronengelbe Grütze-förmige Masse entsteht, diese mit Wasser anrührt, die sich zeigenden perlglänzenden Schuppen auf dem Filter sammelt, 2- bis 3-mal mit eiskaltem Wasser wäscht und zwischen Fliefspapier auspresst. Die Verbindung verliert beim Erhitzen Wasser und wird strohgelb. Sie grünt sich leicht durch desoxydirende Stoffe. Sie wird durch wässriges kohlensaures Ammoniak unter Abscheidung der Kieselerde zersetzt, die jedoch noch etwas Vanadsäure hält. Sie löst sich ziemlich leicht, mit gelber Farbe, in Wasser und schiefst daraus bei freiwilligem Verdunsten wieder in Schuppen an.

	Krystallisirt.		Berzelius.
$3 SiO^2$	93	19,58	19,5
$2 VO^3$	185,2	39,01	39,0
$2 PO^5$	142,8	30,06	30,0
6 HO	54	11,35	11,5
$3SiO^2,PO^5+2VO^3,PO^5+6Aq$	475	100,00	100,0

Kieselerde haltende Vanadsäure löst sich auch in Schwefelsäure oder Salzsäure vollständig auf, ohne Abscheidung der Kieselerde.

C. *Flusssaures Kieselerde-Vanadoxyd.* — *Kiesel-Vanadinfluorid.* — Die blaue Lösung des Vanadoxyds in Kieselflusssäure lässt bei raschem Verdampfen eine blaue Masse, die bei gelinder Hitze zu einer hellblauen porosen Masse aufschwillt; bei freiwilligem Verdunsten färbt sich die Lösung grün und lässt einen mit Krystallen gemengten Syrup.

D. *Flusssaure Kieselerde-Vanadsäure.* — *Kiesel-Vanadinsuperfluorid.* — Kieselflusssäure löst die Vanadsäure mit rother Farbe. Diese lässt nach dem Verdampfen eine pomeranzengelbe, nicht krystallische Masse, welche sich nur theilweise mit blassgelber Farbe in Wasser löst. Das ungelöst Bleibende ist eine voluminose dunkelgrüne Masse, welche sich in Vitriolöl unter Entwicklung von Fluorsilicium mit rother Farbe löst.

Vanad und Scheel.

A. *Scheelsaures Vanadoxyd.* — Concentrirte Lösungen eines scheelsauren Alkali's und eines Vanadoxydsalzes geben einen braungelben Niederschlag, etwas in Wasser löslich; längere Zeit unter Wasser befindlich, löst er sich im Verhältniss, als das Vanadoxyd in Vanadsäure übergeht, völlig mit gelber Farbe.

B. *Schwefel-Molybdän-Vanad.* — Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit Dreifachschwefelmolybdän-Hydrothionammoniak einen graubraunen Niederschlag, in Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit löslich, die sich an der Luft allmälig trübt und einen, vorzüglich aus Schwefel bestehenden Bodensatz gibt.

Vanad und Molybdän.

Molybdänsaures Vanadoxyd. — Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit molybdänsaurem Ammoniak ein dunkel purpurrothes klares Gemisch, welches an der Luft, ohne Fällung, erst blau, dann gelb wird. — Molybdänoxydsalze geben mit vanadsaurem Ammoniak eine gelbe Flüssigkeit.

Fernere Verbindungen des Vanads.

Mit manchen schweren Metallen, wie Platin. Vanadsaure schwere Metalloxyde geben vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Leichtigkeit Vanadmetalle, welche spröde sind.

EINUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

CHROM.

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 25, 21 u. 194; auch *Crell Ann.* 1798, 1, 183; — 1798, 1, 276. — Ferner: *Ann. Chim.* 70, 70.
RICHTER. *Ueber die N. Gegenst. der Chemie* 10, 30 u. 11, 37. — *A. Gehl.* 5, 351.
GODON DE ST. MENIN. *Ann. Chim.* 53, 222.
MUSSIN-POUSCHKIN. *Crell Ann.* 1798, 1, 355 u. 2, 444.
JOHN. Chromsaure Salze. *Schw.* 3, 378.
BERZELIUS. *Schw.* 22, 53 — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 17, 7. — Ferner: *Lehrbuch* 1826, 2, 55 u. 989. — Ferner: *Pogg.* 1, 34.
BRANDENBURG. Chromsäure und Chromoxyde. *Schw.* 13, 274. — *Scher. Nord. Bl.* 1, 190. — *Scher. Nord. Ann.* 1, 297; 2, 126 u. 325; 3, 61 u. 325; 4, 187.
DÖBEREINER. Chromsäure. *Schw.* 22, 476. — *N. Tr.* 2, 2, 426.
MEISSNER. *Gilb.* 60, 366.
LASSAIGNE. *Ann. Chim. Phys.* 14, 299; auch *N. Tr.* 5, 2, 250.
BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* 17, 56.
GROUVELLE. *Ann. Chim. Phys.* 17, 349.
THOMSON. Chromsaures Kali. *Ann. Phil.* 16, 321.
F. TASSAERT. Chromsaures Kali. *Ann. Chim. Phys.* 22, 51; auch *Schw.* 43, 429; auch *N. Tr.* 4, 1, 199.
MOSER. *Chemische Abhandlung über das Chrom.* Wien 1824.
OTTO UNVERDORBEN. Fluorchrom und Chromsäure. *N. Tr.* 9, 1, 26.
HAYES. *Sill. amer. J.* 14, 136; 20, 409.

MAUS. Chromoxyd. *Pogg.* 9, 127. — Chromsäure. *Pogg.* 11, 83.
H. ROSE. Chlorchrom und Fluorchrom. *Pogg.* 27, 565. — Chlorchrom *Pogg.* 45, 183.

Chromium, Chrome.

Geschichte. Von VAUQUELIN 1797 entdeckt.

Vorkommen. Nicht sehr häufig. Als Chromoxyd (Chromocher); als Chromoxyd-Eisenoxydul (Chromeisenstein); als chromsaures Bleioxyd (rother Bleispath); aufserdem in geringer Menge in manchem Meteoreisen, und als theils grün- theils roth-färbendes Princip im Smaragd, Diallag, Strahlstein, Grünstein, Olivin, Fuchsit, Pyrosklerit, Serpentin, Pyrop und Spinell.

Darstellung. Man setzt Chromoxyd (etwa mit $^1/_6$ Kienrufs gemengt) in einem Kohlentiegel der heftigsten, durch den Blasebalg hervorzubringenden, Hitze aus. RICHTER reducirte das mit $^1/_5$ Zuckerkohle gemengte Oxyd in einer verklebten Probiertute; BERTHIER behandelte es für sich 3 Stunden lang in einem Kohlentiegel in einem durch Kooken unterhaltenen Gebläsefeuer; VAUQUELIN behandelte Chromsäure für sich, oder mit Oel und wenig Kohle gemengtes Anderthalb-Chlorchrom (womit es am besten gelang) im Kohlentiegel; MOSER setzte ein breiartiges Gemenge von 100 Chromoxyd, 22,5 Zuckerkohle und etwas Leinöl in einer Porcellanprobiertute der Hitze des Wiener Porcellanofens aus. — Es hält sehr schwer, ein dicht vereinigtes Korn zu erhalten.

Eigenschaften. Zwischen zinnweifs und stahlgrau, RICHTER; weifsgrau, VAUQUELIN; sehr spröde, bei geringen Hammerschlägen zerspringend; von kleinkörnigem Bruche, RICHTER; von verworren faserigem Gefüge, VAUQUELIN; nach RICHTER von 5,9 spec. Gewicht. — Schmilzt schwieriger, als Mangan; nicht verflüchtigbar. Nicht magnetisch. — BERTHIER erhielt einen einigermafsen vereinigten, sehr harten, spröden, an einigen Stellen stahlgrauen, an andern schwarzen Klumpen; MOSER eine stahlgraue, leicht zersprengbare, aus 4seitigen Stängeln bestehende Masse; ich erhielt ein sprödes, auf dem Bruche mattes, graues, aber an mehreren Stellen mit feinen, zinnweifsen Krystallen besetztes, durchaus nicht magnetisches Metall.

Verbindungen des Chroms.

Chrom und Sauerstoff.

A. *Chromoxyd.* Cr^2O^3.

Chromoxydul, grünes Chromoxyd, Chromgrün, Protoxyde de Chrome. — Findet sich in unreinem Zustande als *Chromocher.*

Bildung. 1. Das Chrom hält sich auch in feuchter Luft. RICHTER. Darin erhitzt, bedeckt es sich langsam mit Chromoxyd. VAUQUELIN. — 2. Das glühende Chrom zersetzt darübergeleiteten Wasserdampf unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von grünem Oxyd. REGNAULT. — 3. Es löst sich sehr leicht in einem heifsen Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 20 Th. Wasser unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 357). Es löst sich in wässriger Flusssaure, beson-

ders in der Wärme, unter Wasserstoffgasentwicklung. BERZELIUS. Es löst sich leicht, unter Wasserstoffgasentwicklung in Vitriolöl, und langsam in Salzsäure. GM. — 4. Es löst sich sehr langsam in erhitzter Salpetersäure, VAUQUELIN, oder Salpetersalzsäure, RICHTER. — 5. Beim Glühen der Chromsäure und bei ihrer Behandlung mit desoxydirenden Stoffen entsteht Chromoxyd.

Darstellung. I. *Aus Chromeisenstein* (Chromoxyd-Eisenoxydul, mit Bitter-, Alaun- und Kiesel-Erde gemengt). — 1. *Darstellung des chromsauren Kali's.* — VAUQUELIN glüht stark und anhaltend ein feines Gemenge von 2 Th. Chromeisenstein und 1 reinem Salpeter in einem irdenen oder eisernen Tiegel; kocht die geglühte Masse mit Wasser aus; behandelt das in Wasser Unauflösliche mit Salzsäure, welche Bitter-, Alaun- und Kiesel-Erde und Eisenoxyd aufnimmt, und noch unzersetzten Chromeisenstein übrig lasst, welcher wieder mit ½ Salpeter geglüht, und dann mit Wasser ausgezogen wird. Diese Behandlung mit Salpeter, dann mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann mit Wasser, kann so lange fortgesetzt werden, bis aller Chromeisenstein zersetzt ist. — Die wässrigen Auszüge (a) der mit Salpeter geglühten Masse, welche chromsaures (salpetersaures, salpetrigsaures), kieselsaures und Alaunerde-Kali enthalten, werden vereinigt, um weiter behandelt zu werden. — TROMMSDORFF (*N. Tr.* 18, 1, 225) nimmt gleiche Theile Chromeisenstein und Salpeter, wodurch eine vollständigere Zersetzung bewirkt wird. — NASSE (*Schw.* 43, 399) trägt ein Gemenge von 3 Chromeisenstein, 4 Salpeter und 2 Weinstein nach und nach in einen glühenden eisernen Tiegel, und erhitzt nach dem Verpuffen die Masse 2 Stunden lang bis zum heftigen Rothglühen; wäscht mit Wasser aus, und behandelt das Unauflösliche, ohne es zuvor mit Salzsäure zu behandeln, noch 2 Mal auf dieselbe Weise. Die Zersetzung soll hierdurch vollständiger erfolgen, als durch bloſsen Salpeter.

2. *Darstellung des Chromoxyds.* — a. VAUQUELIN neutralisirt die Flüssigkeit (a), um die im Kali gelöste Alaun- und Kiesel-Erde zu fällen, genau mit reiner Salpetersäure, bis zur anfangenden Verwandlung der citronengelben Farbe der Flüssigkeit in die rothgelbe, filtrirt, dampft bis zur Krystallisation ab, löst das krystallisirte chromsaure Kali in Wasser, filtrirt, und schlägt durch salpetersaures Quecksilberoxydul chromsaures Quecksilberoxydul nieder. Dieses wird nach dem Auswaschen und Trocknen in einer irdenen oder Glas-Retorte gut geglüht, wo Quecksilber und Sauerstoffgas übergehen, und Chromoxyd zurückbleibt. — MOSER neutralisirt die Flüssigkeit (a) nicht durch Salpetersäure, damit sich kein Salpeter beimische, und sucht das Salz bloſs durch Krystallisation zu reinigen. — TROMMSDORFF (*N. Tr.* 2, 1, 366) neutralisirt, statt durch Salpetersäure, durch Essigsäure, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und zieht das gebildete essigsaure Kali durch 80-procentigen Weingeist aus. — b. VAUQUELIN übersetzt die Flüssigkeit (a) mit Schwefelsäure, filtrirt, verwandelt die Chromsäure mittelst hindurchgeleiteten Hydrothions in Chromoxyd, fällt dasselbe

nach der Filtration durch nicht überschüssiges Kali (besser Ammoniak), und glüht das gefällte Hydrat nach dem Auswaschen. — NASSE verwandelt das chromsaure Kali durch Kochen mit Kochsalz und Schwefelsäure in Chromoxydsalz, dampft zur Trockne ab, löst in Wasser auf, und fällt das Chromoxydhydrat durch ein Alkali. — c. DUFLOS (*Br. Arch.* 23, 166) leitet durch die Flüssigkeit (a) schwefligsaures Gas bis zur völligen Fällung des Chromoxydhydrats. — Man kann aus der Flüssigkeit zuerst das reinere chromsaure Kali durch Abdampfen in Krystallen gewinnen, und dann noch die unreine Mutterlauge zur Bereitung des Chromoxydhydrats benutzen. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 18, 1, 225). — d. BERZELIUS fügt zu der kochenden Flüssigkeit (a) so lange eine kochende Lösung von Fünffachschwefelkalium, als noch Chromoxyd niederfällt. Hierbei wird der Schwefel durch die Hälfte des in der Chromsäure enthaltenen Sauerstoffs zu Schwefelsäure oxydirt, welche sich mit dem Kali vereinigt. — e. FRICK (*Pogg.* 13, 494) kocht die Flüssigkeit (a) im gusseisernen Kessel stark ein, lässt sie sich in Glasgefäfsen setzen, kocht die durch Decanthiren oder Filtriren geklärte Flüssigkeit im Eisenkessel so lange mit Schwefel, bis sich kein grünes Oxyd mehr niederschlägt, wascht das Gefällte auf dem Filter aus, löst es in warmer verdünnter Schwefelsäure, filtrirt vom Schwefel ab, fällt aus dem Filtrat das Chromoxyd durch kohlensaures Natron und befreit es durch Glühen von Wasser und Kohlensäure. — Wenn man den gewaschenen Rückstand, statt in Schwefelsäure, in Salzsäure löst, und das Filtrat an der Luft abdampft und glüht, so erhält man ein Oxyd von besonders schöner grüner Farbe. LIEBIG. — f. LASSAIGNE fällt aus der Flüssigkeit (a) die Erden durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat zur Trockne ab, glüht den Rückstand im verschlossenen Tiegel mit gleichviel Schwefel, und wäscht die Masse mit Wasser aus, welches schwefelsaures Kali und Schwefelkalium löst, während Chromoxyd zurückbleibt. — Nach MOSER, welcher nur $\frac{1}{2}$ Schwefel anwendet, enthält das so erhaltene Oxyd etwas Schwefel, welcher durch wiederholtes Glühen an der Luft entfernt wird. — WITTSTEIN (*Repert.* 66, 65) erhielt durch $\frac{1}{2}$stündiges Glühen von 19 Th. 2fach-chromsaurem Kali mit 4 Th. Schwefel und Auswaschen $9\frac{1}{3}$ Th. Chromoxyd. — g. BERTHIER glüht chromsaures Kali in einem Kohlentiegel, oder mit Kohlenpulver oder Kienrufs gemengt, löst das gebildete Chromoxyd-Kali in kaltem Wasser, erhitzt das Filtrat zum Kochen, sammelt das niederfallende Oxydhydrat auf dem Filter und glüht es nach dem Auswaschen. Die überstehende Flüssigkeit hält neben kohlensaurem Kali noch etwas chromsaures Kali, und kann nach dem Abdampfen zur Zersetzung neuer Mengen Chromeisensteins verwendet werden. — h. WÖHLER (*Pogg.* 10, 46) glüht 2fach-chromsaures Kali, mit ungefähr gleichviel Salmiak und wenig kohlensaurem Natron gemengt, in einem bedeckten Tiegel, bis keine Salmiakdämpfe mehr aufsteigen, und befreit das Chromoxyd durch Wasser vom Chlor-Natrium und -Kalium.

II. *Aus rothem Bleispath* (chromsaurem Bleioxyd). — 1. Man kocht ihn gepulvert mit einem Gemisch aus Salzsäure und Weingeist, filtrirt das gebildete salzsaure Chromoxyd vom Chlorblei ab, schlägt das Hydrat durch Ammoniak nieder und glüht es nach dem Auswaschen. VAUQUELIN. — 2. Man stellt durch Kochen des rothen Bleispaths mit wässrigem kohlensauren Kali und Filtriren ein bleioxydhaltiges chromsaures Kali dar, aus welchem sich durch wenig Salpetersäure das Bleioxyd als chromsaures Salz niederschlagen lässt. VAUQUELIN. Das Filtrat, welches chromsaures und kohlensaures Kali hält, liefert nach einer der unter I, 1, a — g angegebenen Weisen Chromoxyd. — 3. BERTHIER glüht den rothen Bleispath in einem Kohlentiegel, und befreit das Chromoxyd vom zusammengeschmolzenen metallischen Blei theils mechanisch mittelst eines Siebes, theils durch Auflösen des noch anhangenden Blei's in verdünnter Salpetersäure.

III. Um *krystallisirtes Chromoxyd* zu erhalten, bringt man einige Unzen chromsaures Dreifachchlorchrom in eine kleine, strengflüssige Glasretorte, deren wenig geneigter Hals, ohne Berührung, in den Bauch eines Kolbens aus hessischem Thon (oder in eine hessische Probirtute, oder in ein weites Porcellanrohr) tief hinein reicht, bringt das irdene Gefäfs zum heftigen Glühen und erhitzt die Retorte bis zu gelindem Kochen des chromsauren Dreifachchlorchroms, bis allmälig Alles verdampft ist. Unter Entwicklung von Chlor- und Sauerstoff-Gas setzt sich das krystallisirte Oxyd im glühenden Retortenhalse ab, leicht in ganzen Rinden davon abzulösen. WÖHLER (*Pogg.* 33, 341; auch *Ann. Pharm.* 13, 40). — Wirft man auf, unter der Glühhitze schmelzendes 2fach-chromsaures Kali weniger Oel oder Salmiak, als zur Zersetzung des Salzes nöthig ist, erhitzt dann zum Weifsglühen, lässt langsam erkalten, und wäscht die Masse mit Wasser aus, so bleibt grünes Chromoxyd, in allen Sprüngen und Blasenräumen mit kleinen glänzenden grünen, wie es scheint, rhomboedrischen, Krystallen von Chromoxyd besetzt. ULLGREN (*Jahresber.* 15, 141).

Eigenschaften. 1. Des nach III erhaltenen krystallisirten Chromoxyds: Xsystem 3 u. 3gliedrig. *Fig.* 158. $r^2 : r^5$ (*Fig.* 151) = 85° 55'; leicht spaltbar nach r; meistens Zwillings-Krystalle. G. ROSE. Spec. Gew. 5,21; ritzt Quarz, Topas und Hyacinth, WÖHLER, von der Härte des Korunds, G. ROSE. Grünschwarz; metallglänzend; von grünem Pulver. WÖHLER. — 2. Des nach I oder II erhaltenen pulverigen Chromoxyds. — a. Nach dem Glühen: Lebhaft grün, bei jedesmaligem Glühen bräunlich erscheinend. — b. Des durch Entwässern des Hydrats unter der Glühhitze erhaltenen: Dunkelgrün. — Das Chromoxyd schmilzt vor dem Knallgasgebläse mit weifsem Rauche, ohne sich zu reduciren. CLARKE

			BERZELIUS.
2 Cr	56	70	70,24
3 O	24	30	29,76
Cr^2O^3	80	100	100,00

(Cr^2O^3 = 2 . 351,82 + 3 . 100 = 1000,64. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch Kohle, jedoch nur in heftiger Weifsglühhitze; durch Kalium und Natrium bei niederer Temperatur. — Nicht durch das Knallgasgebläse, CLARKE; nicht durch Wasserstoffgas in der glühenden Röhre, BERZELIUS; nicht durch Kohlenoxyd, GÖBEL, GM.; nicht durch Schwefel, dessen Dämpfe man über das weifsglühende Oxyd leitet, LASSAIGNE.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Chromoxydhydrat.* — BRANDENBURG's *perlfarbenes Chromoxyd.* — Durch Fällen eines Chromoxydsalzes mit Ammoniak. Auch nach den unter I, 2, b, oder c und unter II, 1 angegebenen Darstellungsweisen des Chromoxyds. — Bläulichgraugrünes Pulver; nach stärkerem Trocknen grün. Lässt, in feuchtem Zustande zwischen 2 Glasplatten dünn gepresst, das Sonnen- oder Kerzen-Licht mit rother Farbe durchfallen. SCHRÖTTER. Je nach der Natur des Alkali's ist seine Farbe verschieden. Das durch Ammoniak gefällte ist grünblau mit einem Stich ins Violette, und erscheint im Kerzenlicht violett; das durch Kali gefällte ist im Tages- und im Kerzen-Licht grün. H. ROSE. — s. Chromoxyd-Ammoniak. — Verliert in der dunkeln Glühhitze sein Wasser, und wird zu dunkelgrünem Oxyd; dieses fängt bei stärkerem Erhitzen zu glimmen an, und wird heller grün, ohne weiter an Gewicht abzunehmen. BERZELIUS.

Bei 100° getrocknet.			TROMMSDORFF.
Cr^2O^3	80	74,77	74
3 HO	27	25,23	26
Cr^2O^3,3HO	107	100,00	100

b. Mit den Säuren bildet es die *Chromoxydsalze.* Das geglühte Oxyd ist in Säuren fast unauflöslich, löst sich jedoch bei längerem Kochen mit Vitriolöl; das unter der Glühhitze entwässerte, nicht verglimmte Oxyd ist in den Säuren löslich, jedoch langsam; das Hydrat sehr leicht. Die Chromoxydsalze sind schön grün oder blau gefärbt, und lassen das Licht mit rother Farbe durchfallen; sie röthen Lackmus, wenn sie löslich sind; in der Hitze verlieren sie ihre Säure, wenn sie flüchtig ist. Die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich meistens in Salzsäure. Aus ihrer wässrigen Lösung fällt Ammoniak das Hydrat, von welchem sich ein wenig im überschüssigen Ammoniak löst, um so mehr, je concentrirter dieses ist, mit pfirsichblüthrother Farbe, auch bei völlig abgehaltener Luft; — kohlensaures Ammoniak fällt kohlensaures Chromoxyd, von welchem es wenig mit blasspfirsichblüthrother Farbe löst. — Kali fällt Hydrat, welches sich im überschüssigen Kali in der Kälte leicht mit grasgrüner Farbe löst, aber beim Kochen unter Entfärbung der Flüssigkeit vollständig niederfällt; — kohlensaures Kali fällt hellgrünes kohlensaures Oxyd, im überschüssigen Fällungsmittel viel schwieriger, als in Aetzkali, mit blass grünblauer Farbe löslich, durch längeres Kochen fällbar; — auch kohlensaurer Kalk fällt in der Kälte das Chromoxyd, FUCHS (*Schw.* 62, 191), so wie auch der kohlensaure Baryt, Strontian und die kohlensaure Bittererde, DE-

MARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240); — Hydrothion-Alkalien fällen unter Freiwerden des Hydrothions grünes Hydrat; — phosphorsaures Natron fällt hellgrünes phosphorsaures Oxyd; — Iodkalium weifsgrünes Iodchrom, in Salzsäure löslich; — chromsaures Kali fällt aus den völlig neutralen Chromoxydsalzen gelbbraunes chromsaures Chromoxyd, welches jedoch bei Säureüberschuss mit gelbbrauner Farbe gelöst bleibt, und erst bei Zusatz von wenig Ammoniak niederfällt; — Einfach-Cyaneisenkalium gibt einen smaragdgrünen Niederschlag, doch bleibt die Flüssigkeit stark gefärbt. Zink und Eisen fällen aus den Chromoxydsalzen kein Metall: Hydrothion, Kleesäure, so wie Anderthalb-Cyaneisenkalium zeigen keine Reaction; auch längeres Kochen mit essigsaurem Natron bewirkt keine Fällung.

c. Mit einigen Alkalien und mit Eisenoxydul.

Braunes Chromoxyd, oder *chromsaures Chromoxyd.*

1. *Unlösliches braunes Chromoxyd*, oder *neutrales chromsaures Chromoxyd.* CrO^2, oder Cr^2O^5,CrO^3?

Bildet sich 1. bei unvollkommener Oxydation des grünen Oxyds durch Salpetersäure oder wässriges Chlor; — 2. bei Desoxydation der Chromsäure durch Erhitzen für sich, oder mittelst Chromoxydhydrats, schwefliger Säure, Ammoniaks, und, nach DÖBEREINER, solcher organischen Stoffe, welche keine Affinität zum Oxyd haben, wie Papier.

Darstellung. 1. Salpetersaures Chromoxyd wird bis zur gänzlichen Zersetzung der Salpetersäure erhitzt, und von Neuem mit Salpetersäure bis zur völligen Verjagung derselben, jedoch nicht ganz bis zum Glühen, erhitzt. VAUQUELIN, BRANDENBURG. — Nach MAUS lässt sich nicht alle Salpetersäure verjagen, indem bei der hierzu nöthigen Hitze das grüne Oxyd bleibt. — 2. Man erhitzt grünes Chromoxydhydrat mit wässriger Chromsäure bis zur Trockne. — 3. Man erhitzt behutsam das Chromoxydhydrat.

Dunkelbraunes, etwas glänzendes Pulver, VAUQUELIN, citronengelb, BRANDENBURG.

Wird noch weit unter der Glühhitze, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, zu grünem Oxyd; mit Salzsäure behandelt, bildet es Chlorgas und grünes salzsaures Oxyd, BERZELIUS; auch erwärmte Klee-, Wein-, Citron- und Essig-Säure lösen es, unter Sauerstoffentziehung, als grünes Oxyd. BRANDENBURG.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Chromoxydhydrat.* — 1. Man erhitzt salpetersaures Chromoxyd bis zur theilweisen Zersetzung der Salpetersäure, löst die Masse in Wasser auf, und fällt aus der braunrothen Auflösung das Hydrat durch Ammoniak. VAUQUELIN. — Auf diese Weise erhielt MOSER grünes Oxydhydrat, blofs etwas dunkler gefärbt. — 2. Man lässt durch ein Chromoxydsalz, während man es durch Kali fällt, Chlorgas streichen. VAUQUELIN. — Diese Weise gelang MOSER nicht. — 3. Man bringt zu wässriger Chromsäure schweflige Säure, und schlägt aus der gebildeten braunen Flüssigkeit das braune Hydrat durch Ammoniak nieder. VAUQUELIN. — 4. Auch beim Kochen einer Auflösung des chromsauren Ammoniaks fällt braunes Oxydhydrat nieder. VAUQUELIN. — 5. Man leitet durch ein wässriges Gemisch von chromsaurem und kohlensaurem Kali ein Gemenge von Salpetergas und Luft (salpetrigsauren Dampf) und fällt das Hydrat durch Erhitzen bis zum Kochen (bei zu viel salpetriger Säure bildet sich blofs salpetersaures Oxydul). GROUVELLE. — 6. Man dampft ein Gemisch aus chromsaurem Kali, salpetersaurem Ammoniak und kohlensaurem Kali zur Trockne ab, erhitzt ge-

linde, bis der Rückstand schwarz wird, löst ihn in Wasser auf und fällt den Theil des Oxyds, der sich wieder gelöst hat, durch Ammoniak. GROUVELLE. — 7. Man digerirt das grüne Oxydhydrat mit nicht überschüssiger wässriger Chromsäure. MAUS. — 8 Man fällt mit grünem Chromoxyd völlig gesättigte Salzsäure durch einfach-chromsaures Kali. MAUS. — BENSCH (*Pogg.* 55, 98) wendet hierbei siedendes schwefelsaures Chromoxyd an.

Im feuchten Zustande rothbraun, im getrockneten schwarz, VAUQUELIN; schmutziggelb, BENSCH.

b. Mit Säuren zu *braunen Chromoxydsalzen*. Das stark erhitzte Chromoxyd löst sich in Säuren sehr schwierig; das Hydrat leicht, mit brauner Farbe; die Auflösung röthet Lackmus; wird durch Ammoniak in grofsen, braunen Flocken gefällt, jedoch durch einen Ueberschuss desselben in niederfallendes grünes Oxyd und an das Ammoniak tretende Chromsäure zersetzt; sie schlägt nicht die Blei-, Quecksilber- und Silber-Salze nieder.

c. Mit wässrigen Alkalien, besonders mit Kali.

Die Vermuthung von JOHN und DÖBEREINER, dass das braune Chromoxyd keine eigenthümliche Oxydationsstufe des Chroms ist, sondern eine sehr lose Verbindung des grünen Chromoxyds mit Chromsäure, wird durch folgende Versuche von MAUS sehr wahrscheinlich: Wäscht man das braune Oxydhydrat mit kaltem Wasser aus, so braucht man 3 Wochen, bis das abfliefsende Waschwasser (welches Chromoxyd mit überschüssiger Chromsäure hält) nicht mehr die Bleisalze trübt, und der gewaschene Rückstand zeigt sich in grünes Oxydhydrat verwandelt. Eben so, nur viel schneller, wirkt heifses Wasser. Gleich dem Wasser wirkt Salmiaklösung oder Weingeist. — Das braune Oxydhydrat, mit essigsaurem Bleioxyd digerirt, verwandelt sich in chromsaures Bleioxyd, während die Flüssigkeit essigsaures grünes Chromoxyd enthält; etwas überschüssige Essigsäure beschleunigt diese Zersetzung. — Durch Digestion mit kleinern Mengen wässriger Arsensäure wird das braune Hydrat in unlösliches arsensaures grünes Chromoxyd verwandelt (welches sich bei einem Ueberschuss der Arsensäure lösen würde) und in der Flüssigkeit befindet sich reine Chromsäure.

2. *Lösliches braunes Chromoxyd*, oder *saures chromsaures Chromoxyd*. Cr^2O^5, oder $Cr^2O^3,4CrO^3$.

1. Kalte wässrige Chromsäure löst sehr leicht das gewässerte oder kohlensaure grüne Chromoxyd. Die Lösung ist dunkler braun, als die der reinen Chromsäure, trübt sich nicht beim Kochen, und lässt beim Abdampfen eine harzähnliche, spröde, luftbeständige Masse, die sich in kaltem Weingeist ohne Veränderung löst. Sie hält 27,79 Proc. (1 At.) grünes Oxyd und 72,21 Proc. (4 At.) Chromsäure. MAUS. — Die Lösung gibt mit Ammoniak einen grünen Niederschlag; sie lässt sich bei 100° wiederholt, ohne Zersetzung, zur Trockne abdampfen; aber die abgedampfte Masse, längere Zeit bei 100° erhalten, wird unlöslich. HAYES. — Beim Vermischen des salzsauren grünen Chromoxyds mit einfach-chromsaurem Kali erhält man eine erst gelbe, dann braune Flüssigkeit, welche dann einen braunen Niederschlag der Verbindung 1) absetzt; aber die Flüssigkeit bleibt braun. Sie enthält wahrscheinlich die Verbindung 2) = Cr^2O^5, und der Niederschlag 1) ist als CrO^2 zu betrachten. BERZELIUS. [Etwa so: $Cr^2O^3,3HCl + 3(KO,CrO^3) = 3(KO,HCl) + 2(Cr^2O^5) + CrO^2$].

C. *Chromsäure*. CrO^3.

Acide chromique.

Bildung. 1. Beim Glühen des Chromoxyds mit Kali, bei Zutritt der Luft, oder mit Salpeter, chlorsaurem Kali, welches

mit Heftigkeit Chlorgas entwickelt, oder Bleihyperoxyd, wobei sich chromsaures Kali oder chromsaures Bleioxyd bildet. — 2. Bei der Behandlung des Oxydhydrats mit wässriger unterchloriger Saure. Balard.

Darstellung. 1. Man erwärmt 1 Th. chromsaures Bleioxyd, 1 Th. Flussspath und 3 Th. rauchendes Vitriolöl gelinde in einer bleiernen Flasche, auf welche eine gröfsere bleierne Flasche, welche durch mehrere Oeffnungen den Luftzutritt gestattet, umgestülpt ist. Das in Dämpfen aufsteigende Dreifach-Fluorchrom zerfällt durch die Feuchtigkeit der Luft in entweichende Flusssäure und in sich sublimirende Chromsäure, deren Herabfallen in die untere Flasche durch eine auf deren Mündung gelegte, durchlöcherte Bleiplatte gehindert wird. Unverdorben. Die von Unverdorben empfohlene weitere Reinigung durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd und Zersetzen des chromsauren Silberoxyds durch Salzsäure muss die Chromsäure salz- oder salpeter-säurehaltig machen. — In der Bleiflasche bleibt viel Chrom zurück, weil der Wassergehalt des Vitriolöls die Bildung des Fluorchroms zum Theil hindert; wasserfreie Schwefelsäure und selbst rauchendes Vitriolöl ist nicht geeignet, weil sich die wasserfreie Säure mit dem Fluorchrom verflüchtigt. Maus. — 2. Man leitet die Dämpfe des aus 4 Th. chromsaurem Bleioxyd (oder 3,2 chromsaurem Baryt), 3 Th. kieselfreiem Flussspath und 5 Th. rauchendem oder durch Kochen vom überschüssigen Wasser befreiten englischen Vitriolöl in einer Blei- oder besser Platin-Retorte durch gelindes Erhitzen über einer Oellampe entwickelten Fluorchroms in ein wasserhaltendes Platingefäfs, und verjagt aus der Flüssigkeit durch Abdampfen das Wasser und die Flusssäure (wozu das Hinzufügen von Quarzpulver überflüssig ist), während die Chromsäure bleibt. Berzelius. — 3. Man versetzt die heifse Lösung des zweifach-chromsauren Kali's mit einer zur Fällung des Kali's nicht ganz hinreichenden Menge von dreifach-flusssaurer Kieselerde, filtrirt vom Fluorsiliciumkalium ab, wäscht dieses mit etwas Wasser, dampft das Filtrat in einer Porcellanschale bis auf einen geringen Rückstand ein, schlägt den Rest des Kali's durch etwas überschüssige Kieselflusssäure nieder, dampft die Flüssigkeit in einer Platinschale (weil eine Porcellanschale durch die überschüssige Kieselflusssäure angegriffen wird) zur Trockne ab, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, decanthirt die wässrige Chromsäure (ein Filter würde von dieser concentrirten Lösung zerfressen werden) vom Fluorsiliciumkalium, und dampft sie ab. Maus. — 4. Man fügt zu überschüssigem Vitriolöl vorsichtig eine warme Lösung des zweifach-chromsauren Kali's. (Ein Ueberschuss dieses Salzes würde sich unzersetzt abscheiden und die Chromsäure verunreinigen.) Man giefst die Flüssigkeit von der in feinen rothen Krystallen gefällten Chromsäure ab, lässt diese auf einem Trichter, dessen Schnabel mit Glaspulver gefüllt ist, abtröpfeln, bringt sie unter der Evapo-

rationsglocke auf einen Ziegelstein, welcher noch Schwefelsäure aufnimmt, und lässt sie aus der Auflösung in wenig kochendem Wasser durch Erkalten krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind reine Chromsäure, nur eine Spur Schwefelsäure haltend. FRITZSCHE. — WARINGTON (*J. pr. Chem.* 27, 252) mischt 10 Maafs der in der Kälte gesättigten wässrigen Lösung von 2fach-chromsaurem Kali mit 12 bis 15 Maafs Vitriolöl, welches frei von Bleioxyd ist, und presst die beim Erkalten anschiefsenden rothen Nadeln zwischen porosen Steinen aus. So bleibt ihnen nur eine Spur Schwefelsäure beigemengt. — 5. Man digerirt chromsauren Baryt mit einer unzulänglichen Menge verdünnter Schwefelsäure, fällt aus dem Filtrate, welches Chromsäure und sauren chromsauren Baryt hält, den Baryt durch die genau erforderliche Menge Schwefelsäure, so dass die Flüssigkeit weder durch Schwefelsäure, noch durch ein Barytsalz getrübt wird, filtrirt und dampft ab. MEISSNER. — DÖBEREINER zersetzt den chromsauren Baryt durch etwas überschüssige Schwefelsäure und schlägt aus dem Filtrate diesen Ueberschuss durch eine angemessene Menge von Barytwasser nieder.

Eigenschaften. Nach (1) scharlachrothe, zarte, wollige, amianthartige Vegetation, so locker, dass 1 Würfelzoll derselben nur 0,2 Gramm wiegt, UNVERDORBEN; nach (2) zusammenhängende, dunkelrothe, bei jedesmaligem Erhitzen schwarze Masse, BERZELIUS. Schiefst aus der concentrirten wässrigen Lösung in kermesinrothen Nadeln an, oder in gröfseren braunrothen Krystallen, die ein kermesinrothes Pulver geben. FRITZSCHE. Schmilzt in der Hitze zu einer schön rothbraunen Flüssigkeit, und wird beim Erkalten roth, undurchsichtig und bruchig. UNVERDORBEN. Geruchlos; schmeckt anfangs sehr sauer, dann herb, aber nicht metallisch; verursacht auf der Haut einen gelben, nicht durch Wasser, aber durch Alkali hinwegzunehmenden Flecken. UNVERDORBEN, BERZELIUS..

			BERZELIUS.	Oder:			GODON.	VAUQUELIN
Cr	28	53,85	54,13	Cr^2O^3	80	76,9	74,1	85,8
3 O	24	46,15	45,87	3 O	24	23,1	25,9	14,2
CrO^3	52	100,00	100,00	$2CrO^3$	104	100,0	100,0	100,0

($CrO^3 = 351,82 + 3 . 100 = 651,82$ BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Zerfällt, über den Schmelzpunct erhitzt, in Sauerstoffgas und in Chromoxyd, und zwar bei der nach (1) erhaltenen Säure unter Erglimmen des Oxyds. UNVERDORBEN, BERZELIUS. — Beim Erhitzen mit Vitriolöl erhält man Sauerstoffgas und schwefelsaures Chromoxyd. — 2. Die nach (1) erhaltene Säure wird in Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich weifsgluhend, und verwandelt sich in Oxyd. UNVERDORBEN. — 3. Erhitztes Kalium oder Natrium reduciren die Chromsäure, unter Feuerentwicklung, wahrscheinlich zu Metall. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 4. Phosphor löst sich in der wässrigen Chromsäure zu grünem phosphorsauren Chromoxyd. JACOBSON. — 5. Hydrothion-

gas, über die erhitzte trockne Säure geleitet, zersetzt sie unter heftigem Erglühen in Schwefel, Wasser und Anderthalb-Schwefelchrom. HARTEN (*Ann. Pharm.* 37, 350). $2CrO^3 + 6HS = Cr^2S^3 + 6HO + 3S$. Die wassrige Chromsäure wird durch Hydrothion in Wasser, Schwefel und Chromoxyd zersetzt. — 6. Schweflige Säure verwandelt die wassrige Chromsäure in schwefelsaures Chromoxyd. $2CrO^3 + 3SO^2 = Cr^2O^3,3SO^3$. Bei weniger schwefliger Säure entsteht braunes Chromoxyd. — 7. Hydriod, und in der Siedhitze auch Salzsäure bilden unter Freiwerden von Iod oder Chlor grüne Lösungen von hydriod- oder salz-saurem Chromoxyd. — 8. Auch Stickoxydgas, arsenige Säure und damit geschütteltes Quecksilber reduciren aus der wässrigen Chromsäure Chromoxyd. — 9. Viele organische Stoffe, wie Citronsaure, Weinsaure, Weingeist, Papier, verwandeln die Chromsäure besonders bei Einwirkung des Lichtes oder höherer Temperatur unter Bildung von Kohlensäure in grünes oder braunes Oxyd. Die concentrirte Säure zerfrisst das Papier, gleich Vitriolöl, unter Bildung von braunem Oxyd, MAUS; die verdünnte färbt es im Lichte grün. Mit wässriger Chromsäure durchdrungene Pflanzenstoffe verbrennen, nach dem Trocknen angezündet, unter lebhaftem, anhaltenden Glimmen. JACOBSON.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Wässrige Chromsäure.* — Die Chromsäure zerfliefst schnell an der Luft, und löst sich sehr leicht in Wasser zu einer dunkelrothbraunen, oder, bei mehr Wasser, citronengelben Flussigkeit auf. Sie ertheilt sehr grofsen Mengen Wasser eine gelbe Farbe.

b. Mit salzfähigen Basen bildet sie die *chromsauren Salze, Chromates.* Es gibt vorzüglich halb-, einfach-, und zweifach-chromsaure Salze. Die einfach-chromsauren Alkalien und Erden sind gelb, die 2fach-chromsauren Alkalien sind morgenroth; die chromsauren schweren Metalloxyde zeichnen sich durch lebhaft gelbe, rothe und andere Farben aus. — Die einfach-chromsauren Alkalien bleiben auch in starker Glühhitze unzersetzt, aufser bei Gegenwart von Kohle, welche die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; Salze mit schwächerer Basis entwickeln beim Glühen für sich Sauerstoffgas, unter Bildung von Chromoxyd. — Die chromsauren Salze färben vor dem Löthrohr Borax und Phosphorsalz grün. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entwickeln alle chromsaure Salze Sauerstoffgas, während schwefelsaures Chromoxyd mit einem andern schwefelsauren Salze bleibt. Die trocknen Salze, mit Salzsäure erwärmt, entwickeln Chlorgas unter Bildung von Anderthalb-Chlorchrom und einem andern Chlormetall. In trocknem Zustande mit Kochsalz und Vitriolöl zugleich erhitzt, entwickeln sie rothe Dämpfe von chromsaurem Dreifachchlorchrom, welche sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichten. Eben so entwickeln sie beim Erhitzen mit Flussspath und Vitriolöl rothe Dämpfe von

Dreifach-Fluorchrom. — Nur einige chromsaure Salze, besonders die der Alkalien, lösen sich in Wasser, aber alle in Salpetersäure. Die wässrigen gelben, oder bei Ueberschuss der Chromsäure rothgelben Lösungen färben sich bei Zusatz von Schwefel-, Salpeter- oder Salz-Säure durch Freimachung der Chromsäure dunkler rothgelb; diese Farbe geht bei Anwendung von Salzsäure, unter Chlorentwicklung, in die grüne des salzsauren Chromoxyds über, langsam in der Kälte, schneller beim Kochen, am schnellsten bei Zusatz von Weingeist. Die mit Schwefelsäure oder Essigsäure versetzte Lösung färbt sich beim Durchleiten von Hydrothiongas unter Fällung von Schwefel grün durch Bildung von schwefel- oder essig-saurem Chromoxyd. Hierbei fällt nach H. Rose aller Schwefel des Hydrothions als solcher nieder, wenn das Gemisch kalt ist; leitet man dagegen Hydrothiongas durch ein erhitztes Gemisch von chromsaurem Salz und Essigsäure, so erfolgt die Zersetzung schneller und es verwandelt sich der meiste Schwefel in Schwefelsäure. — Schweflige Säure verwandelt die Chromsäure der gelösten Salze schnell in schwefelsaures Chromoxyd. — Zink zersetzt die Lösung der einfach- oder zweifach-chromsauren Alkalien nur bei Zusatz von Schwefelsäure, unter Bildung einer grünen Lösung des schwefelsauren Chromoxyds. Quecksilber fällt nach Jacobson (*J. pr. Chem.* 23, 467) aus der Lösung der zweifach-chromsauren Alkalien schneller, aus der der einfachsauren langsam Chromoxydhydrat. — Kleesäure, Weinsäure und Citronsäure (nicht Essigsäure) verwandeln die *gelösten* chromsauren Salze, besonders beim Erwärmen, unter *Kohlensäureentwicklung* in grüne Chromoxydlösungen. Eben so wirken Weingeist oder Zucker bei Zusatz von wenig Schwefelsäure. — Die in Wasser gelösten chromsauren Alkalien fällen die Barytsalze blassgelb, Blei- und Wismuth-Salze lebhaft gelb, die Quecksilberoxydulsalze ziegelroth, die Silbersalze purpurroth; diese Niederschläge sind in Salpetersäure löslich.

c. Mit mehreren Chlormetallen, welche die Stelle eines basischen Metalloxyds vertreten.

d. Die Chromsäure ist in Weingeist und in Aether auflöslich.

D. *Ueberchromsäure.* Cr^2O^7.

Acide surchromique. — Mischt man wässriges Wasserstoffhyperoxyd mit wässriger Chromsäure, so färbt sich das Gemisch durch Bildung der Ueberchromsäure satt indigblau; doch verliert es diese Farbe oft sehr schnell unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Dieselbe blaue Färbung erhält man durch Zufügen eines Gemisches von wässrigem Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure oder Salzsäure zu zweifach-chromsaurem Kali; aber bald entsteht unter Sauerstoffentwicklung neben dem Kalisalz ein Chromoxydsalz. Hierbei entwickeln sich auf 1 At. 2fach-chromsaures Kali bei Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd 4 At. Sauerstoffgas. $KO,2CrO^3 + O + 4SO^3 = KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + 4O$. Also hatte zuerst das Wasserstoffhyperoxyd 1 At. O an die 2 At. Chromsäure abgetreten und Cr^2O^7 gebildet, diese zersetzte sich dann unter Entwicklung

von 4 At. O in Cr^2O^3. — Mit Aether bildet die Säure ein dauerhafteres blaues Gemisch, als mit Wasser. Um es zu erhalten, löst man nach THÉNARD's Vorschrift (II, 527) Baryumhyperoxyd in Salzsäure, übergiefst die Lösung mit einer Schicht Aether, fügt allmälig eine Lösung von 2fach-chromsaurem Kali hinzu und schüttelt; die untere wässrige Schicht zeigt sich entfärbt; die blaue ätherische wird abgegossen. Bei ihrem Verdunsten an der Luft entweicht der Aether völlig; aber plötzlich verschwindet unter Sauerstoffgasentwicklung die blaue Farbe und es bleibt Chromsäure. Alkalien zersetzen die Ueberchromsäure augenblicklich unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von chromsaurem Alkali. Doch lässt sich die im Aether gelöste Ueberchromsäure mit Ammoniak und einigen organischen Salzbasen zu, nicht sehr dauerhaften, Verbindungen vereinigen, aus welchen stärkere Säuren die blaue Säure austreiben. BARRESWIL (*Compt. rend.* 16, 1085; auch *J. pr. Chem.* 29, 296).

Chrom und Kohlenstoff.

Kohlensaures Chromoxyd. — Durch Fällung eines Chromoxydsalzes mit nicht stark vorwaltendem kohlensauren Ammoniak, Kali oder Natron. — Lockeres hellgrünblaues Pulver. — Enthält nach MEISSNER 77,30 Oxydul, 15,54 Säure und 7,16 Wasser. — Verliert die Säure schon bei 62°. MEISSNER. — Unauflöslich in Wasser, auflöslich, in frisch gefälltem Zustande, in wässrigem kohlensauren Kali.

Chrom und Boron.

Boraxsaures Chromoxyd. — a. Boraxsaures Ammoniak fällt aus salzsaurem Chromoxyd auch bei grofser Verdünnung ein hellgrünes, nicht in Wasser lösliches Pulver. HAYES. Borax gibt damit einen blauen Niederschlag, in überschüssigem Borax löslich. BERLIN. — b. Sechsfach-boraxsaures Kali fällt die Chromoxydsalze grün. LAURENT.

Chrom und Phosphor.

A. *Halb-Phosphor-Chrom.* — 1. Man leitet über erhitztes Anderthalb-Chlorchrom Phosphorwasserstoffgas. $Cr^2Cl^3 + PH^3 = Cr^2P + 3HCl$. — Das erhaltene Phosphorchrom zeigt noch die Krystallschuppen des angewandten Chlorchroms, ist schwarz, gibt vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen, löst sich nicht in Salzsäure und nur bei längerem Kochen höchst wenig in Salpeter- oder Salpetersalz-Säure. H. ROSE (*Pogg.* 24, 333). — 2. Man erhitzt, in einen Kohlentiegel gestampftes, phosphorsaures Chromoxyd im Gebläsefeuer. — Wenig zusammenhängende, hellgraue, wenig glänzende, die Elektricität leitende Masse. — Verändert sich wenig im offenen Feuer, und oxydirt sich schwierig in der äufseren Löthrohrflamme. Wird durch Kalihydrat erst in der Glühhitze zersetzt, unter Entwicklung eines mit gelber Flamme und ohne Phosphorgeruch verbrennenden Gases, worauf erst viel später die gelbe Farbe des chromsauren Kali's sich einstellt. Theilt kochender Salpetersalzsäure in mehreren Stunden kaum einige

Färbung mit; löst sich nicht in den übrigen Säuren, selbst nicht in Flusssäure. BERZELIUS.

			H. ROSE.
2 Cr	56	64,07	64,5
P	31,4	35,93	35,5
Cr^2P	87,4	100,00	100,0

B. *Phosphorigsaures Chromoxyd.* — Man fällt in Wasser gelöstes Anderthalbchlorchrom durch in Wasser gelösten und mit Ammoniak neutralisirten Dreifachchlorphosphor. Das phosphorigsaure Chromoxyd bleibt zum Theil in der Flüssigkeit mit grüner Farbe gelöst, und löst sich wieder im Aussüfswasser; doch setzt es sich beim Erhitzen dieser Flüssigkeiten unter Entfärbung derselben vollständig ab. — Lockeres grünes Pulver, welches beim Glühen in der Retorte ohne alles Erglimmen phosphorfreies Wasserstoffgas entwickelt. H. ROSE (*Pogg.* 9, 40).

C. *Phosphorsaures Chromoxyd.* — a. *Neutraleres.* — Durch Vermischen des salzsauren Chromoxyds mit phosphorsaurem Kali erhält man einen grünen Niederschlag, nach dem Glühen blauschwarz, aber von grünbraunem Pulver.

b. *Saures.* — Chromoxydhydrat gibt mit wässriger Phosphorsäure eine smaragdgrüne, nicht krystallisirbare Lösung. VAUQUELIN.

Chrom und Schwefel.

A. *Schwefelchrom.* — a. *Anderthalb.* — 1. Man leitet über, in einer Porcellanröhre weifsglühendes Chromoxyd Schwefelkohlenstoffdampf. H. ROSE. — 2. Man leitet über stark glühendes Anderthalb-Chlorchrom getrocknetes Hydrothiongas. LIEBIG, HARTEN (*Ann. Pharm.* 37, 349). $Cr^2Cl^3 + 3HS = Cr^2S^3 + 3HCl$. — 3. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Chromoxydhydrat und Schwefel im luftleeren Raume. BERZELIUS. — 4. Man schmelzt Chromoxyd mit Fünffach-Schwefelkalium bei sehr hoher Temperatur, und zieht das Schwefelkalium durch Wasser aus. BERZELIUS. Auch kann man Chromoxyd mit Schwefel und kohlensaurem Kali schmelzen. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 77). — 5. Man erhitzt Chlorchrom mit 5 Schwefel in einer Glasretorte bis zum Rothglühen. LASSAIGNE. Hier ist die Zersetzung nach BERZELIUS nicht vollständig.

Nach (2) schwarz, theils krystallisch glänzend, LIEBIG, theils pulverig, HARTEN; nach (3) dunkelgrau, von schwarzem Pulver, welches beim Streichen zusammenbackt und metallglänzend wird, BERZELIUS; nach (4) grüne, glänzende Schuppen, zerriebenem Graphit ähnlich, BERZELIUS, fett anzufühlen, FELLENBERG; nach (5) eisenschwarz, fett anzufühlen, abfärbend, sehr locker, LASSAIGNE.

			FELLENBERG (4).	HARTEN (2).	LASSAIGNE (5).
2 Cr	56	53,84	53,5	51,02	90,46
3 S	48	46,16	46,5	43,70	9,54
Cr^2S^3	104	100,00	100,0	94,72	100,00

Verbrennt, an der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, wie Pyrophor, zu sich entwickelnder schwefliger Säure und rückbleibendem Oxyd. Lassaigne. — Zersetzt in der Rothglühhitze den Wasserdampf unter Bildung von Hydrothiongas und etwas grünem Oxyd. Regnault (*Ann. Chim. Phys* 62, 381). — Wird in der Kälte unvollständig, in der Hitze völlig durch Chlor zersetzt, unter Sublimation von Anderthalb-Chlorchrom. Berzelius, Fellenberg, Harten. — Wird selbst beim Erhitzen fast gar nicht durch Chlorgas zersetzt. H. Rose (*Pogg.* 42, 541). — Wird durch Salpetersalzsäure in salzsaures Chromoxyd und Schwefelsäure verwandelt, Lassaigne; wird durch Salpetersäure nach Berzelius schwieriger, nach Lassaigne, selbst in der Siedhitze, gar nicht zersetzt. — Liefert, mit Salpeter geglüht, schwefelsaures und chromsaures Kali. Lassaigne. — Löst sich weder in Kali, noch in Hydrothion-Kali. Berzelius.

b. *Dreifach-Schwefelchrom?* — s. Dreifachschwefelchrom-Hydrothionammoniak und Dreifachschwefelchromkalium.

B. *Schwefligsaures Chromoxyd.* — Die wässrige schweflige Säure löst leicht das Hydrat auf. Vauquelin. Die grüne Lösung lässt beim Kochen alles Oxyd als grünes körniges, basisches Salz fallen; in der Kälte wird sie durch Ammoniak und kohlensaures Kali oder Natron nicht gefällt, aber vollständig in der Hitze; die kalt mit Ammoniak versetzte Lösung ist blass weinroth. Die schwefligsauren Alkalien fällen selbst bei längerem Kochen nicht die Chromoxydsalze. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 50, 370; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 77). Nach Berlin fällt schwefligsaures Kali das salzsaure Chromoxyd.

C. *Unterschwefelsaures Chromoxyd.* — Cr^2O^3, S^2O^5. — Kleine violette Oktaeder, in Wasser löslich. Berlin.

D. *Schwefelsaures Chromoxyd.* — a. *Zweidrittel.* — Fällt beim Vermischen der concentrirtern Lösung von b mit Wasser nieder, so wie beim Erhitzen des hierbei erhaltenen klaren Gemisches. — Im gewässerten Zustande hellgrünes, sehr hygroskopisches Pulver, welches in der Hitze zuerst ohne Schmelzung alles Wasser, dann bei schwachem Glühen alle Schwefelsäure verliert, ziemlich dunkelgrünes Chromoxyd lassend. Tritt an ätzendes oder kohlensaures Kali bei längerer Digestion alle Schwefelsäure ab. Nicht in Wasser, aber in Säuren löslich, um so schwieriger, je schärfer es getrocknet ist. Schrötter (*Pogg.* 53, 513). — Vauquelin erhielt auch durch stärkeres Erhitzen des Salzes b ein unlösliches basisches Salz. — Aus der Lösung des Kali-Chromalauns fällt ätzendes oder kohlensaures Ammoniak ein graurothes, nach dem Trocknen blassblaues basisches Salz, langsam aber vollständig mit violetter Farbe in Säuren löslich. Berzelius.

Entwässert.			Gewässert.			Schrötter.
$3 Cr^2O^3$	240	75	$3 Cr^2O^3$	240	53,81	53,02
$2 SO^3$	80	25	$2 SO^3$	80	17,94	18,29
			14 HO	126	28,25	28,21
$3Cr^2O^3, 2SO^3$	320	100	+ 14Aq	446	100,00	99,52

b. *Zweifach.* — Man sättigt verdünnte Schwefelsäure durch längeres Kochen und Eindicken mit Chromoxydhydrat. — Die dunkelgrüne, Lackmus röthende Lösung lässt beim Eintrocknen eine grüne, amorphe Masse, welche beim Glühen alle Schwefelsäure verliert. Die Lösung lasst das Sonnen- oder Kerzen-Licht mit dunkelrubinrother Farbe durchfallen. SCHRÖTTER. — Füllt man mit der im Tageslicht grünen, im Kerzenlicht rothen Lösung ein hohles Prisma, dessen Brechungswinkel blofs 5 bis 10° beträgt, und sieht durch dasselbe ein Kerzenlicht, so erhält man 2 Lichtbilder, ein rothes und ein grünes; der Rest des Spectrums wird absorbirt; eine Art von doppelter Strahlenbrechung. Befindet sich die Lösung in einer Flasche, und man sieht hindurch, so decken sich die 2 Lichtbilder, und im Tageslicht herrscht das grüne vor, im Kerzenlicht das rothe. TALBOT (*N. Br. Arch.* 5, 141). — Die concentrirte Lösung trübt sich bei Wasserzusatz, und lässt um so mehr Salz a fallen und entfärbt sich um so mehr, je mehr Wasser man zufügt, aber beim Abdampfen löst sich der Niederschlag wieder auf. Die verdünnte Lösung, vom Niederschlage abfiltrirt, setzt beim Erhitzen neue Mengen des Salzes a ab, welches beim Einkochen wieder verschwindet. Eine Lösung von 1,219 spec. Gew. und darüber, setzt beim Erhitzen nichts ab; die von 1,166 trübt sich bei 57°, die von 1,037 bis 1,031 bei 64°, die von 1,002 bei 45°, die von 1,001 spec. Gew. bei 55°; eine noch verdünntere Lösung trübt sich selbst beim Kochen nicht. SCHRÖTTER.

	Wasserfrei.		SCHRÖTTER.
Cr^2O^3	80	50	50,44
$2SO^3$	80	50	49,56
$Cr^2O^3,2SO^3$	160	100	100,00

c. *Dreifach.* — *α. Unlösliches.* — Erhitzt man das grüne breiartige Gemisch des Salzes b mit Vitriolöl bis zum anfangenden Verdampfen der Schwefelsäure, so wird es auf einmal blass pfirsichblüthroth. Bei Anwendung von mehr Vitriolöl erhält man ein dünnes grünes Gemisch, aus welchem sich beim Erhitzen unter Entfärbung desselben ein pfirsichblüthrothes Pulver absetzt. — Das rothe Salz, welches nach dem Abkühlen blassrothgrau erscheint, wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Es erscheint im Tageslichte sehr blässroth, im Sonnenlicht sehr blassgrün, im Kerzenlichte spangrün; bei jedesmaligem Erhitzen färbt es sich schön pfirsichblüthroth. — Es verliert bei anhaltendem Glühen über der Weingeistlampe alle Schwefelsäure; in einem Strom Wasserstoffgas geglüht, gibt es Wasser, Hydrothion, Schwefel und Chromoxyd; es wird leicht durch schmelzendes oder kochendes ätzendes Kali oder Natron zersetzt; langsam und unvollständig durch kochendes kohlensaures Kali. Es verändert sich nicht in Ammoniak und löst sich nicht in Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure. SCHRÖTTER.

Bei 100° getrocknet.			SCHRÖTTER.
Cr^2O^3	80	40	40,08
$3SO^3$	120	60	59,40
$Cr^2O^3, 3SO^3$	200	100	99,48

β. *Lösliches.* — 1. *Grüne, amorphe Modification.* — Man löst 8 Th. bei 100° getrocknetes Chromoxydhydrat in 9 Th. oder etwas mehr erwärmtem Vitriolöl. — Die grüne Lösung lässt das Kerzenlicht nicht mit rubinrother Farbe durchfallen und liefert weder beim Abdampfen, noch beim Vermischen mit Weingeist Krystalle. Sie lasst beim Abdampfen über 100° eine grüne zähe Flüssigkeit, welche entweder 5 oder 6 At. Wasser innig gebunden hält, und dieses erst über dem Siedpunct des Leinöls verliert, wodurch das Salz in das unlösliche pfirsichblüthrothe Salz α verwandelt wird. SCHRÖTTER.

2. *Blaue, krystallische Modification.* — Die Auflösung von 8 Th. Chromoxydhydrat in 9 Th. kaltem Vitriolöl, in einer bedeckten Schale sich selbst überlassen, erstarrt in einigen Wochen zu einer grünblauen Krystallmasse. Diese gibt mit Wasser eine dunkelblaue Lösung, bei durchfallendem Kerzenlichte schön rubinroth, aus welcher Weingeist, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein blass violettes Krystallpulver fällt. Nur bei einem Ueberschuss von Säure (was besser ist) oder bei einem Mangel derselben bleibt die Flüssigkeit grün. Um schöne Krystalle zu erhalten, löst man das auf einem Filter gesammelte Krystallpulver in nicht zu wenig Wasser, fügt nicht ganz so viel wässrigen Weingeist hinzu, dass ein Niederschlag entsteht, und überlässt die Flüssigkeit in einem mit Blase verbundenen Gefäfse sich selbst.

Regelmäfsige Oktaeder, von der Farbe des Chromalauns und von 1,696 spec. Gew.; bei 20° in 0,833 Th. Wasser löslich. — Die Krystalle gehen bei 100° unter Verlust von 10 [oder 9?] At. Wasser in die grüne amorphe Modification über, dann über dem Siedpunct des Leinöls in das rothe unlösliche Salz α. Die wässrige Lösung der Krystalle bedarf nur einer Hitze von 65 bis 70° um grün zu werden, durch Bildung der grünen amorphen Modification. Uebergiefst man in einer engen Glasröhre behutsam die nicht zu concentrirte blaue Lösung mit einer hohen Schicht absoluten Weingeistes, so dass keine Mischung und Fällung erfolgt, so färbt sich die Lösung von oben nach unten grün, ohne Zweifel, weil der Weingeist dem blauen Salze einen Theil des zu seinem Bestehen nöthigen Wassers entzieht. SCHRÖTTER.

Krystallisirt, bei 35° getrocknet.			SCHRÖTTER.
Cr^2O^3	80	23,88	24,415
$3SO^3$	120	35,82	35,472
15 HO	135	40,30	40,113
$Cr^2O^3, 3SO^3 + 15Aq$	335	100,00	100,000

E. *Braunes schwefelsaures Chromoxyd.* — Das braune Chromoxyd gibt mit Schwefelsäure eine dunkelbraune Lösung, die sich am Lichte grün färbt. Berzelius. Ist die Lösung mit Oxyd gesättigt, so lässt sie beim Abdampfen eine gelbbraune schmierige Masse, welche sich am Lichte in wenigen Stunden in grünes schwefelsaures Salz verwandelt. Bei überschüssiger Schwefelsäure bleibt ein rother schmieriger Rückstand, der sich ebenfalls bald grün färbt, und der, bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt, ein unlösliches schmutzigweifses basisches Salz lässt. Brandenburg.

Beim Vermischen von wässriger Chromsäure mit Schwefelsäure, oder beim Zersetzen von chromsaurem Baryt oder Bleioxyd mit überschüssiger kochender Schwefelsäure erhielt Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 16, 102; auch *Schw.* 32, 447) dunkelrothe, leicht zerfliefsende Säulen, welche er nach seiner Analyse als *schwefelsaure Chromsäure* = CrO^3,SO^3 betrachtete. — Aber die durch Hagen und Plantamour bestätigten Untersuchungen Fritzsche's (II, 557, 4) haben erwiesen, dass diese Krystalle Chromsäure sind, welcher nur mechanisch 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure anhängen, die man durch Trocknen auf einem Ziegelstein oder zwischen Fliefspapier bis auf 1,8 Proc. entfernen kann.

F. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelchrom.* — Hydrothiocarbonsaurer Kalk macht mit Chromoxydsalzen einen graugrünen, dem Oxydhydrat ähnlichen Niederschlag, welcher bei der Destillation Schwefelkohlenstoff liefert und braunes Schwefelchrom lässt, das im offenen Feuer mit Lebhaftigkeit zu Chromoxyd verbrennt. Berzelius.

Chrom und Iod.

Nach H. Rose (*Pogg.* 27, 575) erhält man bei der Destillation von zweifach-chromsaurem Kali mit Iodkalium und Vitriolöl nichts als Iod. — Dagegen glaubt Giraud auf folgende Weise Dreifach-Iodchrom erhalten zu haben: 33,5 Th. einfach-chromsaures Kali, mit 165,5 Th. Iodkalium und 70 Vitriolöl, in einer Retorte zusammengebracht, entwickeln unter starker Erhitzung neben Schwefelsäure und freiem Iod granatrothe Dämpfe, während nach hinreichendem Erhitzen schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd in der Retorte bleiben. Die rothen Dämpfe verdichten sich zu einem granatrothen Oele, schwerer als Wasser, ungefähr bei 149° siedend unter Bildung eines rothen, schweren Dampfes. Das Oel färbt die Haut anhaltend dunkelbraunroth und zerstört die Oberhaut; zerstört und schwärzt Papier und Holz; es zieht Wasser aus der Luft an, und gibt mit Wasser eine Lösung von Chromsäure und Hydriod. Giraud (*Phil. Mag. J.* 12, 322). — Eine Analyse wurde nicht unternommen.

Eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gibt mit überschüssiger concentrirter Hydriodsäure unter Freiwerden von viel Iod einen dicken schwarzen Niederschlag, nach dem Trocknen dem Kinogummi gleichend, in Wasser mit grüner Farbe löslich. Inglis.

Iodsaures Chromoxyd. — Iodsaures Natron fällt aus salzsaurem Chromoxyd ein im feuchten Zustande dunkelblaues, nach dem Trocknen hellblaues Pulver. Berlin.

Chrom und Brom.

A. *Anderthalb-Bromchrom* und *Hydrobrom-Chromoxyd.* — 1. Chrom, mit Brom in einer Glasröhre erhitzt, die man mit dem Finger zuhält, absorbirt das Brom erst, wenn

es nach dessen Verdampfen zum Glühen kommt, und zwar unter Feuerentwicklung. — Graugrüne, zerfliefsliche, süfs und herb schmeckende Masse. Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* 44, 383; auch *J. Pharm.* 16, 650).

Die grüne Lösung des Anderthalb-Bromchroms in Wasser wird beim Abdampfen braun und krystallisirt schwierig; bei weiterem Abdampfen entwickelt der Rückstand Hydrobrom, dann in der dunkeln Glühhitze etwas Bromdampf und verwandelt sich in der Weifsglühhitze völlig in Chromoxyd. Man erhält dieselbe Lösung durch Sättigen des wässrigen Hydrobroms mit Chromoxydhydrat, oder durch Erwärmen des Hydrobroms mit Chromsäure, wobei Brom frei wird. Berthemot. — Durch Schütteln von chromsaurem Bleioxyd mit wässrigem Hydrobrom und Kochen des Filtrats erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit, die beim Abdampfen keine Krystalle gibt, und, zur Trockne gebracht und geglüht, ein gelbrothes Pulver lässt. Löwig. — Wässriges Brom verwandelt das grüne Chromoxydhydrat theilweise in braunes; das Filtrat liefert beim Verdunsten grüne Krystalle von Hydrobrom-Chromoxyd. Balard.

Beim Erhitzen von zweifach-chromsaurem Kali mit Bromkalium und Vitriolöl destillirt blofs Brom über, ohne eine Spur von Chrom. H. Rose (*Pogg.* 27, 575).

B. *Bromsaures Chromoxyd.* — Man fällt schwefelsaures Chromoxyd durch bromsauren Baryt und filtrirt. — Das grüne Filtrat, im Wasserbade verdunstet, entwickelt bald Brom, färbt sich gelbroth und lässt einen dunkelrothen, krystallischen, zerfliefslichen Rückstand, fast blofs aus Chromsäure bestehend. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 87).

Chrom und Chlor.

A. *Anderthalb-Chlorchrom.* — 1. Man dampft wässriges dreifach-salzsaures Chromoxyd zur Trockne ab, und setzt den Rückstand zur Austreibung des übrigen Wassers einer höheren Temperatur aus. Vauquelin. — Der bei gelinder Hitze erhaltene feste Rückstand ist ein lockeres rosenrothes Pulver, welches, in einer Retorte stärker erhitzt, unter Entwicklung von etwas Chlor sich unter Zunahme des Volums in gelbe glimmerähnliche Blättchen verwandelt. Vauquelin. — Bei 100° bleibt eine dunkelgrüne, zerfliefsliche Masse; diese verliert selbst bei 160° nicht alles Wasser, und verändert sich nicht; bei noch stärkerer Hitze bläht sie sich unter Wasserverlust sehr stark auf, und wird pfirsichblüthroth; doch lassen sich die letzten Antheile Wasser nur bei hoher Temperatur und unter theilweiser Zersetzung austreiben; selbst, wenn man den Rückstand im Oelbad auf 250° erhitzt und trockne Luft darüber leitet, bleibt Wasser zurück, und zugleich wird ein Theil des Chlorchroms durch den Sauerstoff der Luft unter Chlorentwicklung in Chromoxyd verwandelt, welches dem Gemenge eine grünliche Farbe ertheilt. H. Rose. — 2. Berzelius erhitzt den durch Abdampfen des salzsauren Chromoxyds erhaltenen Rückstand in einer Retorte bis zur Sublimation, wobei nur wenig Salzsäure entweicht. Nur der kleinere Theil

sublimirt sich als unlösliches Chlorchrom; der gröfsere bleibt als lösliches zurück. BERZELIUS. — GAULTHIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* 45, 110; auch *Schw.* 62, 217) erhielt durch Weifsglühen des abgedampften salzsauren Chromoxyds in einer im Essenfeuer bis zum Erweichen erhitzten Porcellanretorte viel in pfirsichblüthrothen Nadeln sublimirtes Anderthalbchlorchrom, doch blieb ein grofser Theil unverflüchtigt. — 3. Man glüht den durch Abdampfen des salzsauren Chromoxyds erhaltenen Rückstand in einem Strom von Chlorgas. Hält das Chlor Luft beigemengt, so erzeugt sich unter Feuerentwicklung Chromoxyd. H. ROSE. — 4. Man erhitzt Schwefelchrom in einem Strom von trocknem Chlorgas. BERZELIUS, FELLENBERG (*Pogg.* 50, 79). — 5. Man leitet über ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und Kohle trocknes Chlorgas. WÖHLER (*Pogg.* 11, 148). — Schon die Hitze der Argand'schen Weingeistlampe reicht hin. WÖHLER. — Auch bei grofsem Ueberschuss in sehr starker Hitze entsteht kein höheres Chlorchrom. H. ROSE. — Das sich bildende Chlorchrom sublimirt sich wegen seiner geringen Flüchtigkeit in den noch Kohle haltenden Theil der Röhre. Man bringt daher sein Gemenge mit Kohle in eine frische Glasröhre, worin es blofs den Boden bedeckt, und glüht heftig in einem Strom Chlorgas. So sublimirt sich das reine Chlorchrom in den oberen Theil der Röhre. H. ROSE.

Das Anderthalbchlorchrom hat eine lösliche und eine unlösliche Modification; erstere erhält man bei Weise 1, letztere bei Weise 2, 3 und 4, H. ROSE; bei Weise 4 erhält man ein Gemisch von wenig löslichem und viel unlöslichem Chlorchrom. FELLENBERG. — Beide Modificationen erscheinen in pfirsichblüthrothen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen, wenn sie dünn sind, das Licht mit derselben Farbe durchlassend, auf der Haut gleich Talk zu verreiben. H. ROSE. In heftiger Glühhitze verdampfbar.

			BERZELIUS.	FELLENBERG.
2 Cr	56	34,52	36,14	35,2
3 Cl	106,2	65,48	63,86	64,8
Cr^2Cl^3	162,2	100,00	100,00	100,0

Das Anderthalbchlorchrom, an der Luft geglüht, verwandelt sich unter Chlorentwicklung erst in Chromoxyd-Chlorchrom, dann in Chromoxyd, und zwar das lösliche unter Feuererscheinung. Das unlösliche zeigt kein Feuer und lässt 47,54 Proc. Oxyd. H. ROSE. — Rothes sublimirtes Chlorchrom, in einem Strom von Wasserstoffgas so stark erhitzt, als es die Glasröhre erträgt, verwandelt sich unter Verlust von 24,57 Proc. in eine weifse Substanz, vielleicht CrCl. Dieselbe zerfliefst an der Luft und wird grün; sie erhitzt sich beim Befeuchten mit Wasser, entwickelt den Geruch nach Wasserstoffgas, wird grün und löst sich in Wasser bis auf 7,5 Proc. eines grünen Pulvers, welches sich, mit Ammoniak übergossen, tief blau färbt und darin zum Theil mit schön rother Farbe löst. MOBERG (*J. pr. Chem.* 29, 279). — Wird beim Glühen in Phosphorwasserstoffgas in Phosphorchrom verwandelt. H. ROSE. Beim Erhitzen mit Schwefel, LASSAIGNE, oder in einem Strom von Hydrothiongas, LIEBIG, liefert es Schwefelchrom. — In Ammoniakgas geglüht, gibt es Stickstoffchrom. SCHRÖTTER. — Liefert beim

Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salmiak kein metallisches Chrom, sondern Chromoxyd in Krystallflittern. Wöhler. — Das lösliche Chlorchrom wird leicht durch Alkalien zersetzt. Das unlösliche wird schwierig durch kochendes ätzendes Kali zersetzt, noch schwieriger durch kochendes kohlensaures Kali oder Natron, nicht durch wässriges Ammoniak. H. Rose. Nach Fellenberg scheiden kochendes ätzendes und kohlensaures Kali oder Natron leicht das Oxydhydrat ab. — Das lösliche zersetzt sich mit erwärmter Schwefelsäure sogleich in Salzsäure und zurückbleibendes schwefelsaures Chromoxyd. Das unlösliche wird durch kochende verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt, auch nicht beim Erhitzen mit wasserfreier, welche ohne Wirkung verdampft. H. Rose. Auch kochende Salz-, Salpeter- und Salpetersalz-Säure wirken nicht ein. Fellenberg.

Gewässertes Anderthalbchlorchrom oder *dreifach-salzsaures Chromoxyd.* — 1. Durch Auflösen des Anderthalbchlorchroms in Wasser. Das lösliche, selbst das bis zu 250° erhitzte, zerfliefst schnell an der Luft und gibt eine dunkelgrüne Lösung. Das unlösliche vertheilt sich in Wasser in feinen Blättchen und theilt ihm nur bei längerer Berührung eine Spur mit grünlicher Farbe mit. H. Rose. — 2. Man löst das Oxydhydrat in wässriger Salzsäure. — 3. Man kocht Chromsäure mit Salzsäure. — 4. Man kocht rothen Bleispath mit Salzsäure, dampft ab und zieht das salzsaure Chromoxyd mit Weingeist aus, oder kocht sogleich mit Salzsäure und Weingeist und filtrirt. — Die Lösung ist bei auffallendem Lichte dunkelgrün, bei durchfallendem roth. Sieht man durch eine 1 Linie dicke Schicht derselben hindurch, so erscheint ein Kerzenlicht roth, die Sonne und die von ihr beschienenen Gegenstände, selbst grüne Blätter, rosenroth, die nicht von der Sonne beschienenen Wolken weifs, der Himmel grünblau. Gm. — Die Lösung muss eine um so concentrirtere sein, wenn sie das Kerzenlicht mit rother Farbe soll durchfallen lassen, je dünner ihre Schicht ist; bei zu grofser Verdünnung oder bei zu dünner Schicht erscheint sie grün, und zwar zeigen sich je nach der Art, wie die Lösung bereitet wurde, Verschiedenheiten. Die durch Kochen von chromsaurem Bleioxyd mit Salzsäure und Weingeist erhaltene Lösung erscheint noch roth bei einer viel gröfseren Verdünnung und weit dünneren Schicht, als die gesättigte Lösung des Chromoxydhydrats in Salzsäure; und auf diese folgt die durch kalte Behandlung von chromsaurem Bleioxyd mit Salzsäure und Weingeist erhaltene Flüssigkeit. Durch Verdünnen einer Lösung bis zu 1,010 spec. Gew. und längeres Hinstellen bei 70° erhält sie die Eigenschaft, auch in sehr dünnen Schichten bei durchfallendem Kerzenlichte roth zu erscheinen; dampft man sie aber ab, oder kocht sie einige Zeit, so erscheint sie im Kerzenlichte grün. Moberg. — Die Lösung des salzsauren Chromoxyds schmeckt süfs und herb. Sie liefert beim langsamen Abdampfen und Erhitzen bis 100° eine dunkelgrüne, wasserhaltende Masse, welche sich nach Liebig erst bei 200 bis 300° unter starkem Aufblähen in rothes lösliches Chlorchrom verwandelt.

B. *Chromoxyd-Anderthalbchlorchrom.* — Beim Kochen von Salzsäure mit überschüssigem Chromhydrat entsteht blofs eine Lö-

sung von Cr^2Cl^3. — a. $2Cr^2Cl^3, Cr^2O^3$. — 1. Wässriges Anderthalbchlorchrom, abgedampft und bei 120° getrocknet, bläht sich auf, und fällt beim Umrühren zu einem rothgrauen, an der Luft zerfliefsenden Pulver zusammen. — 2. Trocknet man es bei 150°, unter beständigem Umrühren, so erhält man ein graurothes Pulver, nach dessen Behandlung mit kaltem Wasser eine rosenrothe Substanz bleibt. Diese löst sich in warmem Wasser; ihre Analyse findet sich unter 2). — 3. Wird die Lösung über Vitriolöl verdunstet, so bleibt die *gewässerte Verbindung* als eine dunkelrothe Masse; Analyse 3). Moberg.

			Moberg 1)	Moberg 2)				Moberg 3)
$2Cr^2Cl^3$	324,4	80,22	81,11	81,52	$2Cr^2Cl^3$	324,4	66,83	66,76
Cr^2O^3	80	19,78	18,89	18,48	Cr^2O^3	80	16,48	15,93
					9HO	81	16,69	17,31
$2Cr^2Cl^3+Cr^2O^3$	404,4	100,00	100,00	100,00	+ 9Aq	485,4	100,00	100,00

b. $Cr^2Cl^3, 2Cr^2O^3$. — Das bei 150° erhaltene graurothe Pulver (B, a, 2) färbt sich bei stärkerem Erhitzen, ohne sich aufzublähen, allmälig dunkler; nachdem es beinah bis zum Glühen erhitzt wurde, löst es sich nur theilweise in Wasser; das Ungelöste ist im Tageslicht grauroth, im Kerzenlicht grün, und zeigt die hier folgende Zusammensetzung. Bei längerem Glühen an der Luft verwandelt es sich völlig in Oxyd. Moberg (*J. pr. Chem.* 29, 178).

			Moberg.
Cr^2Cl^3	162,2	50,31	50,53
$2Cr^2O^3$	160	49,69	49,47
$Cr^2Cl^3, 2Cr^2O^3$	322,2	100,00	100,00

Durch Auflösen des braunen Chromoxydhydrats in Salzsäure erhält man eine rothe Lösung, welche sich durch Licht, Kochen mit Salzsäure oder Abdampfen unter Chlorentwicklung in grünes salzsaures Chromoxyd verwandelt. Berzelius, Brandenburg.

C. *Chromsaures Dreifachchlorchrom.* — Früher für Dreifachchlorchrom gehalten, bis H. Rose die Chromsäure darin entdeckte. — Man destillirt ein chromsaures Salz mit Kochsalz und überschüssigem Vitriolöl. — 1. Man schmelzt 10 Th. (3 At.) Kochsalz mit 16,9 Th. (3 At.) einfach-chromsaurem Kali im irdenen Tiegel zusammen, und übergiefst die ausgegossene und in grofse Stücke zerschlagene Masse in einer geräumigen langhalsigen tubulirten Retorte mit 30 Th. (12 At.) rauchendem Vitriolöl. Bei der sogleich von selbst eintretenden heftigen Erhitzung geht die Verbindung in einigen Minuten vollständig in die durch feuchtes Papier abgekühlte Vorlage über, und das nachher beim Erhitzen von Aufsen Uebergehende [in einer frischen Vorlage Aufzufangende] beträgt wenig, und hält Schwefelsäure beigemischt. In der Retorte bleibt schwach grün gefärbtes 2fach-schwefelsaures Kali und Natron. Wöhler (*Pogg.* 33, 343). — $3(KO, CrO^3) + 3NaCl + 12(HO, SO^3) = 3(KO, 2SO^3 + HO) + 3(NaO, 2SO^3 + 3HO) + CrCl^3, 2CrO^3$. Hierbei sind im 2fach-schwefelsauren Natron 3 At. Wasser angenommen, was mit der Bestimmung von Brandes (II, 102) übereinkommt. Der Um-

stand, dass sich bei diesem Process immer freies Chlor entwickelt, und dass etwas Chromoxyd im Rückstand bleibt, beweist, dass die Zersetzung zum Theil auf folgende Weise erfolgt: $3NaCl + 2(KO,CrO^3) + 13SO^3 = 3(NaO,2SO^3) + 2(KO,2SO^3) + Cr^2O^3,3SO^3 + 3Cl$. Das vorhandene Wasser scheint diese Zersetzungsweise zu veranlassen. WALTER (*Ann. Chim. Phys.* 66, 387; auch *Pogg.* 45, 154) wendet dasselbe Verhältniss an, giefst aber das Vitriolöl durch eine im Tubus der Retorte befestigte S-Röhre nur nach und nach hinzu, damit die Masse nicht übersteigt, und sich die Dämpfe gut verdichten, kühlt Vorstofs und Vorlage stark ab, so dass blofs das freie Chlor entweicht, und erhitzt zuletzt gelinde, bis sich statt der rothen Dämpfe gelbe zeigen. — Statt des einfach-chromsauren Kali's dient auch zweifach-saures. WÖHLER, H. ROSE. THOMSON nimmt auf 10 Th. Kochsalz 12 Th. 2fach-chromsaures Kali. — 2. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435) destillirt Kochsalz mit chromsaurem Bleioxyd und Vitriolöl, und verdichtet den Dampf in einer stark erkälteten Röhre. — Das Destillat hält überschüssiges Chlor absorbirt, bei stark erkälteter Vorlage in solcher Menge, dass es zum Theil fest wird. DUMAS, H. ROSE. — Man reinigt es durch eine theilweise Destillation, wobei das überschüssige Chlor entweicht, und die Schwefelsäure im Rückstande bleibt. WALTER.

Prächtig blutrothe Flüssigkeit, bei auffallendem Lichte schwarz; bei 21° von 1,71 spec. Gew. und bei 0,76 Meter Luftdruck den constanten Siedpunct von 118° zeigend. WALTER. Der Dampf hat die Farbe des Untersalpetersäuredampfes. Spec. Gew. des Dampfes (I, 249).

			Oder:			H. ROSE.	WALTER
$CrCl^3$	134,2	56,34	3 Cr	84	35,27	35,53	35,18
$2CrO^3$	104	43,66	3 Cl	106,2	44,58	45,60	45,14
			6 O	48	20,15		
$CrCl^3,2CrO^3$	238,2	100,00		238,2	100,00		

	Maafs.	Spec. Gew.
Chromdampf?	1	1,9404
Chlorgas	1	2,4543
Sauerstoffgas	1	1,1093
Dampf des chroms. 3fach-Chlorchroms	1	5,5040

Die Verbindung kann auch betrachtet werden als CrO^2Cl, d. h. als Chromsäure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor vertreten ist; in dieser Beziehung nennt sie WALTER: *Acide chloro-oxychromique*.

Der Dampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in krystallisirtes Chromoxyd (II, 553), Chlorgas und Sauerstoffgas. WÖHLER. $2(CrO^2Cl) = Cr^2O^3 + O + 2Cl$. — Die Verbindung gibt mit Phosphor eine feurige Verpuffung. DUMAS, WALTER. Schon ein Tropfen der Verbindung mit einem nadelknopfgrofsen Stück Phosphor reicht hin. DUMAS. Nur der feuchte Phosphor gibt die Verpuffung; der trockne ist ohne Wirkung, und brennend verlischt er im Dampfe der Verbindung. THOMSON. — Schwefel zersetzt die Verbindung unter Zischen. DUMAS. Damit befeuchtete Schwefelblumen fangen in einigen Minuten Feuer und brennen mit rother Flamme. THOMSON (*Phil. Mag. Ann.* 1, 452; auch *Kastn. Arch.* 11, 217). Schwefel scheidet ein rosenrothes Pulver ab, KEMP (*J. Pharm.* 20, 413), welches nach GREGORY

die Zusammensetzung und Eigenschaften des unlöslichen Anderthalbchlorchroms hat. -- Leitet man in die Verbindung Hydrothiongas, so wird die Röhre, welche dieselbe enthält, rothglühend, unter Entwicklung von salzsaurem Gas und Fällung eines grünen Pulvers, welches vielleicht Schwefelchrom ist. KEMP. — Den Dreifachchlorphosphor und den Halbchlorschwefel zersetzt die Verbindung mit Heftigkeit, unter Entwicklung starker Dämpfe und Fällung des rosenrothen unlöslichen Anderthalbchlorchroms. Lasst man in ein mit dem Dampfe des Halbchlorschwefels gefülltes Gefäfs durch eine Spitze den Dampf der Verbindung treten, so bewirkt er eine lebhafte Verbrennung, ebenfalls unter Absatz des rosenrothen Pulvers KEMP. — In Ammoniakgas verdickt sich die Verbindung unter glänzendem Feuer zu einer, noch einige Zeit fortglühenden dunkelbraunen Masse. THOMSON. Die Röhre, in welcher das Ammoniakgas über die Verbindung streicht, erglüht anhaltend purpurroth; leitet man über den glühenden Rückstand noch mehr Ammoniakgas, so verwandelt er sich in ein schwarzes Pulver. LIEBIG (*Pogg.* 21, 359). Dieses ist Stickstoffchrom. SCHRÖTTER. Nach PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 323) ist die mit Ammoniak gesättigte Masse eine Verbindung von 79,1 Dreifachchlorchrom und 20,9 Ammoniak. — Quecksilber wirkt heftig ein. DUMAS, WALTER. — Die Verbindung erhitzt sich beim Durchleiten von ölbildendem Gas, wird unter Entwicklung von Dämpfen des Oels des ölerzeugenden Gases undurchsichtig, braun und zuletzt zu einem dunkelbraunen Pulver, welches $CrCl^2$ zu sein scheint, an der Luft zu einer grünbraunen Flüssigkeit zerfliefst, aus welcher Ammoniak ein grünbraunes Oxyd fällt, während chromsaures Ammoniak gelöst bleibt. Tritt beim Durchleiten des ölbildenden Gases durch die Verbindung Luft hinzu, so erfolgt Entzündung, die ganze Masse wird glühend und verwandelt sich unter Ausstofsung eines dicken Nebels in grünes Chromoxyd. WÖHLER (*Pogg.* 13, 297). Bringt man die Verbindung in einer Schale in, vorher entzündetes, ölbildendes Gas, so erfolgt anhaltende Verbrennung, ohne Abscheidung von Kohle. KEMP. — Mit absolutem Weingeist erhitzt sich die Verbindung meistens bis zur Entzündung, unter Bildung schwerer Salznaphtha und einer grünen Lösung des salzsauren Chromoxyds. WÖHLER, THOMSON. Eine kleine Menge der Verbindung, mit absolutem Weingeist gemischt, entzündet ihn unter Explosion und heftigem Herumschleudern. WALTER. — Auch Terpenthinöl wird durch die Verbindung entzündet, und Holzgeist, Campher und Olivenöl mit Heftigkeit zersetzt. THOMSON (*Phil. Transact.* 1827; auch *Pogg.* 31, 607). Kohle und Indig sind ohne Wirkung. DUMAS, THOMSON. — In Wasser sinkt die Verbindung nieder und löst sich unter starker, bis zum Blasenwerfen gehender Erhitzung als Chromsäure und Salzsäure. DUMAS, WALTER.

Die Verbindung löst Iod ohne Zersetzung auf. Walter. — Sie absorbirt in der Kälte reichlich Chlorgas und bildet damit einen braunen, beinah festen Teig, welcher an der Luft dicke, röthliche, wie Iod riechende Nebel ausstöfst, und sich in Wasser unter Zischen und Ausstofsen des überschüssigen Chlors löst. Dumas.

D. *Wässrige salzsaure Chromsäure.* — 1. Man löst das chromsaure Dreifachchlorchrom in Wasser. — 2. Man zersetzt in der Kälte das chromsaure Blei- oder Silber-Oxyd durch überschüssige Salzsäure. — Braune, nicht krystallisirende Flüssigkeit, Gold auflösend, wird in der Hitze unter Chlorentwicklung zu salzsaurem Chromoxyd, Moser; entwickelt beim Abdampfen röthlichgelbe Dämpfe, und lässt eine braunschwarze, glänzende, nicht krystallische Masse, Berzelius.

Chrom und Fluor.

A. *Anderthalb-Fluorchrom* und *flusssaures Chromoxyd.* — Durch Auflösen des Metalls oder Oxydhydrats in wässriger Flusssäure erhält man eine grüne Auflösung, die beim Abdampfen eine grüne, krystallische, wieder völlig in Wasser lösliche Masse lässt. — Vereinigt sich mit basischeren Fluormetallen zu grasgrünen, pulverigen, meistens sehr wenig in Wasser löslichen Verbindungen, die jedoch gewöhnlich erst beim Erwärmen des wässrigen Gemisches niederfallen. Berzelius.

B. Das braune Oxydhydrat bildet mit wässriger Flusssäure eine rosenrothe Lösung, die zu einem rosenrothen, wieder völlig in Wasser löslichen und durch Ammoniak braun fällbaren Salze eintrocknet. Berzelius (*Pogg.* 1, 34).

C. *Dreifach-Fluorchrom.* — Man destillirt aus einer bleiernen Tubulatretorte 1 Th. chromsaures Bleioxyd mit 1 Th. Flussspath und 3 Th. rauchendem Vitriolöl, und fängt den Dampf in, mit der Retorte verbundenen, bleiernen Gefäfsen auf. Unverdorben. — Statt des chromsauren Bleioxyds dient auch 2fach-chromsaures Kali. H. Rose. — Nach Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435) lässt sich der Dampf durch Erkälten condensiren.

Rother Dampf, dessen Einathmen heftige Lungenbeschwerden veranlasst. Unverdorben.

Der Dampf wird durch Wasser unter Wärmeentwicklung in Flusssäure und Chromsäure zersetzt. Er liefert daher an der Luft fein krystallisirte Chromsäure in Gestalt eines erst rothen, dann gelben Nebels; er überzieht mit derselben feuchte, porose Körper, welche, wenn sie organischer Natur sind, zuweilen durch Desoxydation der Chromsäure grün werden. — Kieselerde, auch die des Glases, zersetzt das Dreifach-Fluorchrom in Fluorsiliciumgas und in Chromsäure. Daher erhält man bei der Destillation der oben genannten Ingredienzien in einer Glasretorte Fluorsilicium und in dem Hals der Retorte sublimirte Chromsäure, jedoch Flusssäure haltend. —

Boraxsäure zerfällt damit in Fluorboron und Chromsäure, und arsenige Säure in Fluorarsen und Chromsäure. — Quecksilber zersetzt den Dampf sehr langsam unter Bildung eines Pulvers. — Organische Stoffe werden durch den Dampf, welcher ihnen Wasserstoff und Sauerstoff entzieht, zerstört; Weingeist und Aether erzeugen dabei flusssaures Chromoxyd. UNVERDORBEN. Der Dampf, in absoluten Weingeist geleitet, setzt unter Wärmeentwicklung viel braungrünes Pulver ab. WÖHLER. — Das Fluorchrom ist mit Ammoniak verbindbar. UNVERDORBEN.

CrF^3 müsste in 100 Th. halten: Chrom 33,29, Fluor 66,71. Indem H. ROSE den Dampf langsam durch Wasser leitete, und hierin die Menge der erzeugten Chromsäure und Flusssäure bestimmte, fand er das Verhältniss des Chroms zum Fluor bei einem Versuche = 24,73 : 75,27; bei einem andern = 26,41 : 73,59. Zugleich fand er, dass der Dampf nicht vollständig verschluckt wurde, sondern dass Sauerstoffgas übrig blieb, so wie auch, dass in der Retorte neben schwefelsaurem Kali und Kalk schwefelsaures grünes und braunes Chromoxyd zurückblieb. Diese Abweichung der Analyse von der Berechnung lässt 2 Erklärungsweisen zu: 1. Die reine Verbindung ist wirklich CrF^3; ihr Dampf hält jedoch, neben Sauerstoffgas, Flusssäuredampf beigemengt, wie sich dieser bei der Einwirkung des Vitriolöls vermöge seines Wassergehaltes auf Flussspath für sich entwickelt. Wird dieses Gasgemenge durch Wasser geleitet, so nimmt dieses aufser dem CrF^3 noch veränderliche Mengen von HF auf, und daher gibt die Analyse dieser Flüssigkeit einen Ueberschuss von Fluor. — 2. Die Verbindung ist CrF^5, was in 100 Th. beträgt: Cr 23,04, F 76,96. Dieses CrF^5 würde sich mit 5HO in CrO^3, 5HF und 2O zersetzen, und desshalb bliebe bei der Absorption des Dampfes Sauerstoffgas übrig [dessen Gegenwart jedoch durch die Bildung von Chromoxyd im Destillationsrückstand schon genügend erklärt ist]. H. ROSE hält letztere Ansicht für die wahrscheinlichere, weil das im Ueberschuss angewandte 2fach-chromsaure Kali die Entwicklung von Flusssäure verhindern müsse; BERZELIUS erklärt sich mit Recht für die erstere.

D. *Flussaure Chromsäure.* — Die durch Zersetzung des Dreifach-Fluorchroms mittelst Wassers erhaltene gelbbraune Flüssigkeit. Dieselbe verliert durch Abdampfen die Flusssäure, nach UNVERDORBEN gröfstentheils, nach BERZELIUS vollständig. Zink, Zinn und andere Metalle erzeugen, Sauerstoff aufnehmend, flusssaures Chromoxyd.

Chrom und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Chrom.* — LIEBIG (*Pogg.* 21, 359) erhielt beim Glühen des Anderthalbchlorchroms in Ammoniakgas ein braunes Pulver, welches er für Chrom hielt: SCHRÖTTER erkannte es als Stickstoffchrom. — Man leitet über, in einer Glasröhre erhitztes Anderthalb-Chlorchrom trocknes Ammoniakgas. LIEBIG, SCHRÖTTER. — Um das Chlorchrom möglichst frei von Chromoxyd und Wasser zu erhalten, erhitzt man es zuvor in der Glasröhre im Oelbade in einem Strom von salzsaurem Gas, bis es kein Wasser mehr entwickelt, leitet durch die erkaltete Röhre längere Zeit Ammoniakgas, und erwärmt sie dann, unter fortwährendem Zuströmen des Ammoniaks, bis sich kein Salmiak mehr sublimirt; nimmt nach dem Erkalten die Masse aus der Röhre, zerreibt sie, behandelt sie wieder mit Ammoniak, und so einigemal. SCHRÖTTER. — Behandelt man auf gleiche Weise das chromsaure

Dreifachchlorchrom mit Ammoniak, so erhält man ein schwarzes Stickstoffchrom, wohl von derselben Zusammensetzung. SCHRÖTTER. — [$3(Cr^2Cl^3) + 13NH^3 = 2Cr^3N^2 + 9(NH^4Cl) + 3H$].

Braunes Pulver. LIEBIG, SCHRÖTTER. — Entzündet sich in einem Strom von Sauerstoffgas zwischen 150 und 200°, und verbrennt mit rothem Lichte unter Entwicklung von Stickgas und wenig Untersalpetersäuredampf zu Chromoxyd. SCHRÖTTER (*Ann. Pharm.* 37, 148).

			SCHRÖTTER.
3 Cr	84	75	76,32
2 N	28	25	
Cr^3N^2	112	100	

SCHRÖTTER fand, dass 562 Th. Stickstoffchrom, in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, im Mittel 612,74 Th. Chromoxyd liefern. In diesen 612,74 nimmt er durch ein Rechnungsversehen nur 359,47 metallisches Chrom an (während dieses 429 beträgt). Hiernach halten nach ihm 562 Th. Chromstickstoff 359,47 (4 At.) Chrom und 202,53 Th. (5 At.) Stickstoff, und er betrachtet die Verbindung als Cr^4N^5.

B. *Salpetersaures Chromoxyd.* — Durch Auflösen des Hydrats in Salpetersäure. Bei auffallendem Lichte blaue, bei durchfallendem rothe Auflösug. — Sie schmeckt süfs und styptisch; sie gibt beim Verdunsten keine Krystalle, sondern trocknet zu einer gummiartigen, rissigen Masse ein, die bei auf- und bei durch-fallendem Lichte dunkelgrün erscheint, und die, mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, sich in Wasser nur noch theilweise mit brauner Farbe löst. HAYES.

C. *Braunes salpetersaures Chromoxyd.* — Dampft man das grüne salpetersaure Chromoxyd bis zur Trockne ab, und calcinirt es gelinde, so wird es unter Aufblähen und Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe braun, und löst sich in Wasser mit braunrother Farbe auf. BERZELIUS. — Die gelbe Lösung des braunen Oxydhydrats in Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. lässt, bei gelinder Wärme verdunstet, eine schwarzbraune, an der Luft feuchtwerdende, völlig in Wasser lösliche Masse. BRANDENBURG.

D. *Salpetersaure Chromsäure.* — Man mischt Salpetersäure mit Chromsäure, oder fällt die Lösung des chromsauren Baryts in Salpetersäure durch die richtige Menge von Schwefelsäure und filtrirt. — Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein braunrothes oder gelbrothes Krystallpulver, von sehr saurem und herbem Geschmack; dasselbe schmilzt beim Erhitzen, und verwandelt sich erst in braunes salpetersaures Chromoxyd, zuletzt in grünes Oxyd; es entwickelt mit Vitriolöl Salpetersäuredämpfe, wodurch es sich von der reinen Chromsäure unterscheidet, zerfliefst übrigens an der Luft und bildet mit wenig Wasser eine braune, mit mehr eine gelbe Lösung. BRANDENBURG — Wenn man eine Lösung von chromsaurem Kali, die zugleich Salpeter hält, wie die von der Behandlung des Chromeisensteins herrührende (II, 551), durch ein Barytsalz fällt, so hält der niederfallende chromsaure Baryt etwas Salpetersäure innig gebunden, und gibt daher, auch wenn man ihn nicht in Salpetersäure löst, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure eine Salpetersäure-haltende Chromsäure. BRANDENBURG, MEISSNER, MOSER. — Indem RICHTER chromsaures Kali durch salpetersaures Silberoxyd fällte, und den Niederschlag durch eine unzureichende Menge von Salzsäure zersetzte, so erhielt er wieder Salpetersäure-haltige Chromsäure,

weil auch das chromsaure Silberoxyd nach BRANDENBURG und MOSER Salpetersäure innig bindet. So hält auch nach BRANDENBURG und MEISSNER der durch salpetersaures Bleioxyd im chromsauren Kali bewirkte Niederschlag Salpetersäure.

E. *Chromoxyd-Ammoniak.* — a. Mischt man ein Chromoxydsalz mit überschüssigem Ammoniak, so löst sich, auch bei abgehaltener Luft, ein Theil des gefällten Oxydhydrats im Ammoniak mit pfirsichblüth- oder colombin-rother Farbe. — Die Lösung erfolgt um so reichlicher, je concentrirter das Ammoniak und je mehr es vorwaltet; es löst sich viel mehr, wenn man das Chromsalz ins Ammoniak tröpfelt, weil dann das Oxyd im Moment der Abscheidung von der Säure durchs Ammoniak aufgenommen wird, als umgekehrt. Unter günstigen Umständen bleiben blofs 0,4 des Chromoxyds ungelöst. Es scheint, dass das Chromoxyd durch das Ammoniak erst in eine besondere Modification (aus der grünen in die purpurne) übergeführt werden muss, um sich im Ammoniak lösen zu können. Dampft man eine Lösung des Chromalauns mit etwas Vitriolöl ab, und tröpfelt dieses Gemisch in überschüssiges Ammoniak, so bleiben nicht 0,2 des Chromoxyds ungelöst. Die ammoniakalische Lösung, der Luft dargeboten, setzt ein violettes Hydrat ab, dessen Lösung in Schwefelsäure beim Kochen grün wird. HERTWIG (*Ann. Pharm.* 45, 299).

b. Der Niederschlag, welchen überschüssiges Ammoniak mit Chromoxydsalzen erzeugt, ist kein reines Oxydhydrat, sondern hält, auch nach langem Auswaschen mit heifsem Wasser, Ammoniak, durch Kali zu entwickeln. Je nach der Einwirkung des Ammoniaks zeigt er 2 Modificationen:

α. *Grüner Niederschlag.* — Man tröpfelt zu 1 Maafs kalt gesättigter Lösung des Chromalauns 1 Maafs Ammoniak von 0,984 spec. Gewicht. Hellgrün. Er verändert seine Farbe nicht bei 3tägigem Hinstellen mit Ammoniak, wenn dieses nicht sehr vorwaltend ist, in welchem Fall er zum Theil zu β wird. Er gibt (auch nach der Behandlung mit Ammoniak) mit Schwefelsäure eine violette Lösung, welche beim Kochen grün wird; welche sich bei möglichster Sättigung mit Ammoniak, so dass noch kein Niederschlag entsteht, grasgrün färbt, und mit mehr Ammoniak, so wie mit phosphorsaurem Natron einen grünen Niederschlag gibt. Dies ist dieselbe Modification des Chromoxyds, wie sie im Chromalaun vorkommt.

β. *Violetter Niederschlag.* — Man tröpfelt, unter Beibehaltung desselben Verhältnisses wie bei α, die Chromalaunlösung in das Ammoniak, und stellt den grauvioletten Niederschlag (dessen Lösung in Schwefelsäure violett ist und beim Kochen grün wird) noch 3 Tage mit Ammoniak in einer verschlossenen Flasche zusammen, wobei sich ein Theil mit rother Farbe löst. — Das Ungelöste ist violett. — Die Lösung des ungewaschenen Niederschlags in Schwefelsäure ist weinroth; sie gibt mit kohlensaurem Natron erst nach einiger Zeit einen Niederschlag, von dunkelvioletter Farbe. Sie behält bei möglichster Sättigung mit Ammoniak ihre weinrothe Farbe; hierauf gibt sie bei der Verdünnung mit Wasser einen rosenrothen Niederschlag, und bei Zusatz von phosphorsaurem Natron einen violetten, der beim Kochen grün wird; überschüssiges Ammoniak fällt violettes, Ammoniak-haltendes Hydrat. Beim Kochen wird die weinrothe Lösung violett oder blau; hierauf gibt sowohl Ammoniak, als phosphorsaures Natron einen blauen Niederschlag. Diese rothe Modification findet sich vollständig gebildet in der rothen Lösung des Chromoxyds in Ammoniak.

Wenn man den grünen oder violetten Niederschlag α und β durch Waschen und Trocknen vom meisten Ammoniak, welches die Modification bewirkt hatte, befreit, so löst sich α in Schwefelsäure sogleich mit grüner Farbe und β mit violetter, die aber beim Kochen ebenfalls grün wird. Auch durch Kochen des violetten Niederschlags β mit der ammoniakalischen Flüssigkeit, aus der er gefällt war, erfolgt die Veränderung, dass er mit Schwefelsäure eine violette Lösung gibt, die beim Kochen grün wird. HERTWIG

F. *Chromsaures Ammoniak.* — a. *Einfach.* — Durch Verdunsten eines Gemisches von Chromsäure mit etwas überschüssigem Ammoniak. — Citronengelbe, alkalisch reagirende, salzig stechend schmeckende, luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen einen Theil des Ammoniaks zurückhalten, bis sie in Chromoxyd verwandelt sind, und deren wässrige Lösung beim wiederholten Abdampfen leicht etwas braunes Oxyd fallen lasst. VAUQUELIN, RICHTER, MOSER. — Das Salz, rasch bis zur Zersetzung erhitzt, verwandelt sich unter Feuerentwicklung in grünes Oxyd; beim langsamen Erhitzen zersetzt es sich ohne Feuer, aber plötzlich durch die ganze Masse, und lässt ein in concentrirten Säuren ziemlich lösliches Oxyd. MAUS.

Krystallisirt, über Vitriolöl getrocknet.			KOPP.
NH^3	17	21,79	
CrO^3	52	66,67	66,3
HO	9	11,54	
NH^3, HO, CrO^3	78	100,00	

b. *Zweifach.* — Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 86; i-Fläche oft abgerundet; i : u oder u¹ = 114°; i : h = 110° 10′; i : f nach hinten = 101° 58′; i : m = 122° 31′; u¹ : u = 98° 8′; u : m = 139° 4′; u : h = 135° 47′; spaltbar nach m und t. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 287). — Pomeranzengelbe Blätter, Lackmus röthend, salzig schmeckend, luftbeständig, minder leicht in Wasser löslich, als a. MOSER. — Rothbraune rhombische Säulen, sich unter der Glühhitze mit Licht und schwacher Verpuffung, unter Rücklassung von Chromoxyd, zersetzend. HAYES.

G. *Kohlensaures Chromoxyd-Ammoniak.* — Das kohlensaure Chromoxyd löst sich sehr sparsam, mit blass grünblauer Farbe im wässrigem kohlensauren Ammoniak.

H. *Dreifachschwefelchrom-Hydrothionammoniak?* — Chromsäure bildet mit sehr verdünntem Zweifach-Hydrothionammoniak eine braune Flüssigkeit, das Schwefelsalz haltend; zugleich entsteht ein graugrüner Niederschlag, welcher zwar nach dem Auswaschen und Trocknen sich wie ein Gemenge von Chromoxydhydrat und Schwefel verhält, aber im Anfang seiner Bildung sich, unter Rücklassung von Oxydhydrat, in Kali (nicht in Ammoniak, oder Zweifach-Hydrothionammoniak) löst, zu einer grünen Flüssigkeit, welche mit Säuren Hydrothion entwickelt, und Schwefel absetzt, während ein Chromoxydsalz gelöst bleibt. BERZELIUS.

I. *Schwefelsaures Chromoxyd-Ammoniak.* — *Ammoniak-Chromalaun.* — Durch Vermischen des dreifach-schwefelsauren Chromoxyds mit Ammoniak. MITSCHERLICH. — Fügt man zu

der concentrirten Lösung des blauen, krystallischen dreifach-schwefelsauren Chromoxyds (II, 565) schwefelsaures Ammoniak, so fällt das Salz sogleich krystallisch nieder; man reinigt dasselbe nach Entfernung der Flüssigkeit durch Umkrystallisiren. SCHRÖTTER.

Regelmäfsige Oktaeder, MITSCHERLICH; auch mit Flächen des Würfels und des Dodekaeders. Von 1,736 spec. Gew. bei 21°. SCHRÖTTER. Undeutlich spaltbar nach den Oktaederflächen; von muschligem Bruche und Glasglanz. Lebhaft violblau ins Colombinrothe (bei durchfallendem Lichte rubinroth, SCHRÖTTER); von sehr blass lavendelblauem Strich; schwach durchsichtig; von schwach süfslich-salzigem Geschmacke. HAIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 1, 100).

			SCHRÖTTER.
NH^3	17	3,53	
Cr^2O^3	80	16,59	16,26
$4SO^3$	160	33,20	33,10
25 HO	225	46,68	
$NH^3,HO,SO^3+Cr^2O^3,3SO^3+24Aq$	482	100,00	

Das Salz verwittert oberflächlich an der Luft, und überzieht sich mit einem perlgrauen Pulver. Es schmilzt bei 100° zu einer grünen, keinen Dichroismus zeigenden Flüssigkeit, entwickelt dabei 18 At. Wasser, und erstarrt zu einer hellgrünen Masse, die erst über 300° ihr übriges Wasser verliert. — Löst sich in kaltem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit; diese färbt sich bei 75 bis 80° grasgrün, indem der Alaun durch die höhere Temperatur zerstört wird, so dass die Lösung beim Verdunsten keine Krystalle mehr liefert, sondern zu einer grünen Masse austrocknet und durch Weingeist nicht mehr gefällt wird, sondern sich entweder mit ihm mischt, oder, wenn sie concentrirter ist, sich ohne Vermischung unter ihn begibt. Verdünnt man jedoch die bis zur grünen Farbung erhitzte Lösung mit Wasser und lässt sie 10 Tage lang stehen, so stellt sich der Alaun allmälig wieder her. Weingeist schlägt den Alaun aus der Lösung nieder. SCHRÖTTER (*Pogg.* 53, 526).

Versetzt man die Lösung des blauen, krystallisirenden dreifach-schwefelsauren Chromoxyds mit überschüssiger Schwefelsäure, mischt mit Weingeist, giefst vom gefällten blauen Salze die grüne Flüssigkeit ab, und versetzt diese mit so viel Ammoniak, dass sie noch schwach sauer bleibt, so sinkt eine dunkelgrüne, sehr saure Flüssigkeit nieder, dann nach längerem Stehen, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein hellgrünes Salz, welches 14 At. schwefelsaures Ammoniak, 1 At. Chromoxyd in Verbindung mit 6 At. Schwefelsäure und 33 At. Wasser hält. SCHRÖTTER.

K. *Dreifach-Fluorchrom-Ammoniak?* — Das Ammoniakgas verdichtet sich nach UNVERDORBEN mit Fluorchrom zu einem gelben Pulver, das sich unzersetzt verflüchtigen lässt. Nach BERZELIUS dagegen zersetzt sich der Dampf des Fluorchroms mit Ammoniakgas unter Explosion zu Stickgas und Flusssäure.

L. *Anderthalbfluorchrom-flusssaures Ammoniak.* — Grünes, schwer lösliches Pulver. BERZELIUS.

M. *Chromsaurer Salmiak.* — Man fügt zu concentrirter Salmiaklösung chromsaures Dreifachchlorchrom. — Die Krystalle haben die Form und das Ansehen der Kaliumverbindung, sind aber viel leichter in Wasser löslich. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 52, 267; auch *J. Pharm.* 19, 301; auch *Ann. Pharm.* 8, 1).

			PELIGOT.
NH^3	17	10,80	10,8
HCl	36,4	23,13	23,5
$2\,CrO^3$	104	66,07	65,5
$NH^3,HCl,2CrO^3$	157,4	100,00	99,8

Chrom und Kalium.

A. *Chromoxyd-Kali.* — Wässriges Kali löst in der Kälte Chromoxydhydrat mit grasgrüner Farbe auf. Die Auflösung gesteht, wenn sie keinen grofsen Ueberschuss von Kali hält, nach einiger Zeit gallertartig, so dass eine farblose Flüssigkeit bleibt; bis zum Sieden erhitzt, entfärbt sie sich unter Niederschlagung grüner Flocken; doch bleibt nach MOSER ein wenig, durch Luftzutritt entstandenes, chromsaures Kali gelöst.

Das braune Oxydhydrat löst sich in wässrigem Kali mit brauner Farbe.

B. *Chromsaures Kali.* — a. *Einfach.* — 1. Wird nach einer der, bei der Bereitung des Chromoxyds angegebenen, Weisen (II, 551) dargestellt. Befindet es sich in einer Auflösung neben zweifach-chromsaurem Kali und Salpeter, sofern Salpetersäure zugefügt wurde, so krystallisiren diese zuerst; man kann durch Zufügen von Kali das vorhandene zweifach-chromsaure Kali in einfach-saures verwandeln, und das Salz entweder durch Krystallisiren vom Salpeter befreien, oder durch Schmelzen und behutsames Hineinwerfen von Kohlenpulver, bis das lebhafte Verpuffen aufhört, die dünnflüssige Masse teigig wird und sich etwas Chromoxyd abscheidet; worauf man in Wasser löst, filtrirt und krystallisiren lässt; TASSAERT. — 2. Man neutralisirt das (im Handel vorkommende) zweifach-chromsaure Kali mit kohlensaurem Kali. THOMSON, LIEBIG u. WÖHLER. — 3. Man tragt Chromoxyd in schmelzendes chlorsaures Kali. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 24, 171). — Das käufliche Salz hält häufig schwefelsaures Kali beigemischt. In diesem Falle wird die mit Salpetersäure übersättigte Lösung durch salpetersauren Baryt gefällt. Um das käufliche Salz ganz rein zu erhalten, befreit man es durch Umkrystallisiren von Kieselerde und Alaunerde, versetzt es dann mit Salpetersäure, tröpfelt so lange salpetersauren Baryt hinzu, als schwefelsaurer Baryt niederfällt, fügt zum Filtrat so lange chromsaures Silberoxyd, als Chlorsilber entsteht, filtrirt, dampft ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, löst ihn auf und lässt krystallisiren. HAYES (*Sill. amer. J.* 20, 409).

Xsystem 2 u. 2gliedrig; isomorph mit einfach-schwefelsaurem Kali. *Fig.* 77, nur fehlen die Flächen zwischen a und t. n : n = 110° 10′; y : y nach hinten = 120° 41′; spaltbar nach m und t. MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 168). u' : u = 72° 34′; a : u = 183° 52′; u : m = 126° 17′; y : m = 119° 43′; y : y nach hinten = 120° 34′; die Flächen m und t am breitesten. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 120). —

Spec. Gew. 2,6115 THOMSON, 2,6402 KARSTEN. 2,705 KOPP. Citronengelb; färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen morgenroth; zeigt übrigens bei 204° keine weitere Veränderung; schmilzt erst in der Glühhitze, nach vorhergegangenem heftigen Verknistern; leuchtet nach BERZELIUS während des Schmelzens mit grüner Farbe, und krystallisirt nach MAGNUS beim Erstarren. Reagirt alkalisch; schmeckt kühlend und anhaltend bitter und metallisch; luftbeständig.

	Krystallisirt.		TASSAERT.	THOMSON.
KO	47,2	47,58	48	48
CrO^3	52	52,42	52	52
KO,CrO^3	99,2	100,00	100	100

Wird durch Glühen für sich nicht zersetzt. Zerfällt bei heftigem Glühen mit Kohle in kohlensaures Kali und Chromoxyd. MOSER. — Wird durch Glühen in einem Strom von Kohlenoxydgas theilweise zersetzt unter Abscheidung von Chromoxyd. GÖBEL. — Begünstigt die Verbrennung der mit der Auflösung getrankten Kohle, Baumwolle und anderer organischer Stoffe. JACOBSON. — Zersetzt sich beim Glühen mit Schwefel in Chromoxyd, schwefelsaures Kali und Schwefelkalium. LASSAIGNE. [Wohl so: $8(KO,CrO^3) + 20S = 5(KO,SO^3) + 3KS^5 + 4Cr^2O^3$]; doch bildet sich nach DÖPPING bei schwächerm Erhitzen im Anfange auch unterschwefligsaures Kali, welches aber schon durch die Wärmeentwicklung, welche mit dem Uebertritt des Sauerstoffs der Chromsäure an den Schwefel verknüpft ist, zum Theil wieder zerstört wird. — Die wässrige Lösung des Salzes zerfällt beim Erwärmen mit Einfachschwefelkalium in gallertartig niederfallendes Chromoxydhydrat, in unterschwefligsaures Kali und freies Kali. DÖPPING (*Ann. Pharm.* 46, 172). [$8(KO,CrO^3) + 2KS^5 = 5(KO,S^2O^2) + 5KO + 4Cr^2O^3$]. — Die Lösung gibt mit arseniger Säure allmälig eine grüne Flüssigkeit. COOPER (*Ann. Phil.* 20, 77). — Schwefligsaures Gas, durch die wässrige Lösung geleitet, fällt braunes Chromoxydhydrat, welches sich allmälig grün färbt und dann völlig zu einer grünen Flüssigkeit löst, welche Kali, Chromoxyd, Schwefelsäure, Unterschwefelsäure und schweflige Säure hält, und beim Kochen schweflige Säure entwickelt, und alles Chrom als basisch schwefligsaures Oxyd fallen lässt. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 77). Das Salz wird durch Erhitzen mit Essigsäure und Weingeist zum Theil in essigsaures Kali und essigsaures Chromoxyd verwandelt. TASSAERT. — Tritt an wässrigen Baryt alle Chromsäure ab. DÖBEREINER. — Tritt an viele Säuren, wie Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essig-Säure, die Hälfte des Kali's ab, sich in zweifachsaures Salz verwandelnd, welches bei einiger Concentration niederfällt. TASSAERT. Die Lösung in heifser Salzsäure lässt beim Erkalten Chlorkalium anschiefsen; die in einem heifsen Gemisch von Salz- und Schwefel-Säure Chromalaun. MARCHAND (*Pogg.* 45, 594). — Löst sich nach THOMSON bei 15,5° in 2,07, nach MOSER

bei 17,5° in 1,75 und bei 100° in 1,67 Th. Wasser; bei der Auflösung in 2 Th. Wasser erfolgt eine Erkaltung um ungefähr 10°; die Lösung von 1 Th. Salz in 2 Th. Wasser hat ein spec. Gewicht von 1,28, bei 3 Wasser von 1,21, bei 4 von 1,18, bei 5 von 1,15, bei 6 von 1,12, bei 7 von 1,11 und bei 8 Wasser von 1,10, Moser. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung = 1,368. Anthon. 1 Theil des Salzes färbt 40000 Th. Wasser deutlich gelb; er ertheilt 20 Th. Salpeter, wenn man das Salz damit krystallisiren lässt, eine lebhaft citronengelbe Farbe. Thomson. Das Salz ist nicht in Weingeist löslich, und wird durch diesen aus der wässrigen Lösung gefällt. Galläpfeltinctur fällt nach Thomson die Lösung braun.

Mischt man Chromsäure mit Kali nach einem solchen Verhältnisse, dass das wässrige Gemisch weder sauer, noch alkalisch reagirt, und dampft ab, so schiefst zuerst sauer reagirendes zweifach-, dann alkalisch reagirendes einfach-chromsaures Kali an. Tassaert.

b. *Zweifach.* — Man versetzt die Auflösung von a mit Salpetersäure, worauf b entweder sogleich oder nach dem Abdampfen anschiefst. — Die Krystalle werden von den Salpeterkrystallen mechanisch getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Tassaert. — Grofse, morgenrothe, rechtwinklig 4seitige Tafeln und Säulen; bei rascher Krystallisation dünnere Blätter, von rothgelbem Pulver. Spec. Gew. 1,98 Thomson, 2,6027 Karsten. Verknistert in der Hitze; schmilzt lange vor dem Glühen, viel leichter als a, zu einer durchsichtigen, rothen Flüssigkeit; gesteht dann beim Erkalten wieder zu einer rothen, faserigen, von selbst zerberstenden Masse. Thomson. Liefert, nach dem Schmelzen langsam erkaltend, schöne grofse Krystalle von derselben Form, wie bei dem Anschiefsen aus der wässrigen Lösung, aber bei weiterem Erkalten zu einem Pulver zerfallend. Mitscherlich (*Pogg.* 28, 120). Schmeckt kühlend bitter und metallisch, röthet Lackmus; luftbeständig. Thomson.

	Krystallisirt.		Tassaert.	Thomson. geglüht	Grouvelle.
KO	47,2	31,22	32,6	31,579	31,154
$2CrO^3$	104	68,78	67,4	68,421	68,846
$KO,2CrO^3$	151,2	100,00	100,0	100,000	100,000

In der Weifsglühhitze wird die Hälfte der Chromsäure in Sauerstoffgas und Chromoxyd zersetzt, während einfach-chromsaures Kali bleibt. Grouvelle. Verpufft schwach mit Kohle. 3 Th. 2fach-chromsaures Kali mit 4 Th. Vitriolöl gelinde erhitzt, zerfallen in schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Wasser und Sauerstoffgas, welches sich auf diese Weise rein und wohlfeiler bereiten lässt, als mit chlorsaurem Kali. Balmain (*Phil. Mag. J.* 21, 42). $KO,2CrO^3 + 4(HO,SO^3) = (KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3) + 4HO + 3O$. — Hydrothiongas fällt aus der wässrigen Lösung Chromoxyd, mit Schwefel gemengt.

Hayes. — Durchgeleitetes schwefligsaures Gas färbt die wässrige Lösung ohne alle Fällung grün durch Bildung von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Chromoxyd. Berthier. — Aus der Auflösung des Salzes in kochender Salzsäure schiefst beim Erkalten chromsaures Chlorkalium an. Peligot. — Das Salz löst sich in Wasser unter schwacher Kälteerzeugung, H. Rose; es löst sich bei 17,2° in 9,6, Thomsom, bei 18,7° in 10 Th. Wasser, Moser. Die Lösung ist satt pomeranzengelb; die bei 8° gesättigte hat nach Anthon 1,065 spec. Gewicht. — Nicht in Weingeist löslich.

Nach Graham gibt es auch ein *dreifach-chromsaures Kali*.

C. *Kohlensaures Chromoxyd-Kali*. — Das kohlensaure Chromoxyd löst sich in wässrigem kohlensauren Kali sparsam mit blassgrünblauer Farbe, und scheidet sich bei längerem Kochen wieder ab. Bei der Uebersättigung des salzsauren Chromoxyds mit concentrirtem kohlensauren Kali erfolgt fast keine Wiederauflösung; sie tritt nur beim Mischen verdünnterer Lösungen ein. — Die Lösung des gewässerten kohlensauren Chromoxyds in kochendem 2fach-kohlensauren Kali setzt beim Erkalten kohlensaures Chromoxyd-Kali in blassgrünen Krystallschuppen ab; die in einfach-kohlensaurem Kali gibt beim Verdunsten ein pulveriges Doppelsalz. Berlin.

D. *Dreifach-Schwefelchromkalium?* — Wässriges chromsaures Kali, mit Hydrothiongas gesättigt, wird dunkelbraun und undurchsichtig und gibt einen graugrünen Niederschlag von Anderthalbschwefelchrom. — Das Filtrat setzt an der Luft braunes Dreifachschwefelchrom ab, eben so bei Zusatz von Säuren, doch zersetzt sich dasselbe schnell noch in der Flüssigkeit. Bei der Digestion an der Luft, besonders in verdünntem Zustande, setzt es unter Bildung von chromsaurem Kali Schwefel ab. Berzelius (*Pogg.* 8, 422).

E. *Schwefelsaures Chromoxyd-Kali*. — $KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3$. — a. *Wasserfrei*. — α. *Nicht durch Wasser zersetzbar*. — Man dampft die Lösung des Kalichromalauns, durch Erhitzen in die grüne Modification verwandelt, bis zur Syrupdicke ein, erwärmt nach dem Zusatz von Vitriolöl bis zu 200°, so lange noch Wasser entweicht, und befreit das unlöslich gewordene Salz vom unverändert gebliebenen und der überschüssigen Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser. — Hellgrünes Pulver. — Verliert unter der Glühhitze 5,8 Proc. Schwefelsäure, in starker Rothglühhitze alle dem Chromoxyd angehörige, worauf Wasser das schwefelsaure Kali auszieht. — Wird durch längeres Kochen mit Kalilauge zersetzt unter Abscheidung grünen Oxyds, welches sich nur bei langem Kochen mit Salzsäure löst. Ammoniak, Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wirken selbst beim Kochen weder zersetzend, noch lösend. Hertwig (*Pogg.* 56, 95).

α; bei 100° getrocknet.			Hertwig.
KO	47,2	16,43	
Cr^2O^3	80	27,85	27,325
$4SO^3$	160	55,72	55,516
	287,2	100,00	

β. *Durch Wasser zersetzbar.* — Man erhitzt Kalichromalaun zwischen 300 und 400°, bis er alles Wasser verloren hat. — Hellgrün. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser (kaltes ist ohne Wirkung) in sich auflösendes schwefelsaures Kali und in schwefelsaures Chromoxyd (II, 564, c, α), welches als ein unlösliches grünes Pulver zurückbleibt. HERTWIG.

b. *Zweifach-gewässert.* — Zuerst von FISCHER beobachtet — Man erhalt den Kalichromalaun so lange bei 200°, als er noch Wasser verliert; der Gewichtsverlust beträgt 39,522 Proc. = 22 At. — Es bleibt eine dunkelgrüne porose Masse. — Wird durch erwärmtes wässriges Ammoniak zersetzt, welches, in kochender Salzsäure lösliches, dunkelgrünes Oxyd ausscheidet. — Löst sich bei längerem Kochen mit Wasser, schneller, wenn diesem Salzsäure zugefügt wird. In der Kälte wirken Wasser und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure wenigstens in einigen Tagen nicht ein. HERTWIG.

c. *Vierundzwanzigfach-gewässertes.* — *Kali-Chromalaun.* — Zuerst von MUSSIN-POUSCHKIN (*Crell Ann.* 1801, 2, 267) erhalten. — 1. Man überlässt die mit etwas Schwefelsäure übersetzte wässrige Lösung von blauem krystallischen dreifach-schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Kali dem freiwilligen Verdunsten. BERZELIUS. — 2. Man leitet durch die wässrige Lösung von 1 At. 2fach-chromsaurem Kali und 1 At. Vitriolöl schwefligsaures Gas, so lange es verschluckt wird; unter Abkühlen, damit sich die Flüssigkeit nicht zu sehr erwärmt. $KO,2CrO^3 + SO^3 + 3SO^2 = KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3$. SCHRÖTTER (*Pogg.* 53, 326). — 3. Man fügt zu 3 Th. einer gesättigten wässrigen Lösung des einfach-chromsauren Kali's 1 Th. Vitriolöl, und setzt hierzu. nachdem sich das gefällte 2fach-chromsaure Kali wieder gelöst hat, allmälig, um zu starke Erhitzung zu vermeiden, 2 Th. Weingeist. Das Gemisch färbt sich nach einiger Zeit grün und setzt Krystalle des Alauns ab. Man löst diese durch Wasserzusatz, und lässt die Flüssigkeit in flachen Schalen freiwillig verdunsten. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen Papier getrocknet, und durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, bis es nicht mehr grün, sondern violett abläuft, vom schwefelsauren Chromoxyd und 2fach-schwefelsauren Kali befreit. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 164; 16, 212). Bei Anwendung von Vitriolöl geht viel Chromoxyd in die grüne Modification über, welche keine Alaunkrystalle gibt; bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure erfolgt die Zersetzung langsam, ohne bedeutende Erhitzung, und sämmtliches Chromoxyd krystallisirt als Alaun. BERZELIUS.

Regelmäfsige Oktaeder; violettroth, mit rubinrother Farbe durchsichtig; luftbeständig. — Nur der unreine verwittert oberflächlich, mit grüner Färbung, wenn er überschüssiges schwefelsaures Chromoxyd, mit violetter, wenn er schwefelsaures Kali beigemengt enthält. FISCHER.

			Fischer.
KO	47,2	9,38	9,52
Cr^2O^3	80	15,90	15,60
$4SO^3$	160	31,80	32,27
24HO	216	42,92	42,60
$KO,SO^3+Cr^2O^3,3SO^3+24Aq$	503,2	100,00	99,99

Schmilzt beim Erhitzen und geht unter Verlust von Krystallwasser in das grasgrüne Salz b über, Fischer; hierauf zwischen 300 und 400° in das Salz a, β, Hertwig; endlich beim Glühen in ein Pulver, welches in der Hitze lila, nach dem Erkalten gelbgrün erscheint, in kochendem Wasser und allen Säuren völlig unlöslich, nur, sehr sparsam, in Vitriolöl, daraus beim Erkalten gröfstentheils, bei Wasserzusatz völlig niederfallend. Fischer. [Dies ist wohl das Salz a, α.] — Der Alaun löst sich in 6 Th. kaltem Wasser; die violette Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten den unveränderten Chromalaun anschiefsen; wird sie aber auf 50 bis 75° erhitzt, so färbt sie sich grün und lässt beim Abdampfen, je nach dem Grade der Zersetzung, entweder eine grüne, glänzende, amorphe, schwer lösliche Masse, oder sie lässt schwefelsaures Kali anschiefsen, während grünes schwefelsaures Chromoxyd gelöst bleibt. Fischer. Das schwefelsaure Kali schiefst nur bei grofser Concentration an, und in geringer Menge. Schrötter. Die durch Kochen grün gewordene Lösung wird bei längerem Stehen wieder blau und gibt dann beim Verdunsten wieder Chromalaunkrystalle, denen nur noch wenig grünes Salz beigemengt ist, durch nochmaliges Auflösen und Hinstellen ebenfalls wieder in Chromalaun übergehend. Also wie beim blauen und grünen schwefelsauren Chromoxyd; der Chromalaun hält das blaue schwefelsaure Chromoxyd; auch gibt die Chromalaunlösung, in der Glasröhre mit einer Schicht Weingeist bedeckt, dasselbe Resultat, wie (II, 565). Schrötter.

F. *Schwefel- und chrom-saures Kali.* — a. *Mit einfach-chromsaurem Kali.* — Von französischen Fabricanten, statt des einfach-chromsauren Kali's, in den Handel gebracht. — Blassgelbe, 4- und 6-seitige Säulen, mit 4 oder 6 Flächen zugespitzt; von bitterlichem Geschmacke, auf glühenden Kohlen verknisternd. — Hält 43,3 chromsaures und 56,7 schwefelsaures Kali. — Gibt mit salpetersaurem Baryt einen Niederschlag, der sich nur zum Theil in Salpetersäure löst, während schwefelsaurer Baryt ungelöst bleibt. Löst sich sehr leicht in kaltem und in heifsem Wasser, aus letzterer Lösung bei dem Erkalten krystallisirend. Boutron-Charlard (*J. Pharm.* 9, 184).

b. *Mit zweifach-chromsaurem Kali.* — Wendet man bei der Bereitung der Chromsäure nach Fritzsche (II, 557) etwas zu viel chromsaures Kali an, und löst die gefällte rothe Säure in wenig kaltem Wasser, so bleibt ein gelbes Salz, welches aus der Lösung in warmem Wasser in sternförmig-vereinigten breiten rhombischen Nadeln anschiefst. Das Salz ist gelbroth, etwas heller, als 2fach-chromsaures Kali, und schmeckt diesem ähnlich. Beim Erhitzen wird es dunkelroth, verliert wenig Wasser, und schmilzt dann zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, beim Erkalten zu einer metallglänzenden Masse erstarrend, die an der Luft leberbraun wird. Reinsch (*J. pr. Chem.* 28, 371).

			Reinsch.
2 KO	94,4	39,60	
$2 CrO^3$	104	43,62	38,64
SO^3	40	16,78	16,21
$KO,SO^3+KO,2CrO^3$	238,4	100,00	

G. *Chromsaures Chlorkalium.* — 1. Man kocht kurze Zeit wässriges zweifach-chromsaures Kali mit überschüssiger Salzsäure und lässt durch Erkalten krystallisiren. $KO,2CrO^3+HCl=KCl,2CrO^3+HO$. — Bei zu langem Kochen würde sich die Chromsäure mit der überschüssigen Salzsäure in Chromoxyd und Chlor zersetzen. — 2. Man fügt in wässerigen Lösungen 1 At. Chlorkalium, durch Salzsäure angesäuert, zu 2 At. Chromsäure. — 3. Man behandelt das chromsaure Chlorchrom mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium. $3KCl+2(CrCl^3,2CrO^3)+6HO=3(KCl,2CrO^3)+6HCl$. — Die Krystalle werden zwischen Fliefspapier getrocknet.

Gerade rectanguläre Säulen von der Farbe des 2fach-chromsauren Kali's, durchsichtig, luftbeständig. — Entwickelt mit Vitriolöl Dreifachchlorchrom [oder vielmehr chromsaures Dreifachchlorchrom, wohl so: $3(KCl,2CrO^3)+12SO^3=3(KO,SO^3)+CrCl^3,2CrO^3+3(CrO^3,3SO^3)$]. — In reinem Wasser wird das Salz weifs und undurchsichtig, und löst sich zu einer Flüssigkeit auf, die sowohl bei freiwilligem Verdunsten, als in der Wärme Krystalle von 2fach-chromsaurem Kali absetzt, während Salzsäure frei wird; dagegen krystallisirt aus der Lösung in Wasser, welches Salzsäure hält, das unzersetzte chromsaure Chlorkalium. Hält das Wasser wenig Salzsäure, so schiefst neben chromsaurem Chlorkalium auch 2fach-chromsaures Kali an; bei zu viel Salzsäure wird ein Theil der Chromsäure in Chromoxyd verwandelt. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 52, 267).

			Pelouze.
K	39,2	21,95	21,88
Cl	35,4	19,82	19,41
$2CrO^3$	104	58,23	58,21
$KCl,2CrO^3$	178,6	100,00	99,50

H. *Anderthalb-Fluorchromkalium.* — Grünes, sehr schwer in Wasser lösliches Pulver. Berzelius.

I. *Zweifach-chromsaures Kali mit salpetersaurem Kali?* — Die gelbe Lösung des zweifach-chromsauren Kali's in Salpetersäure wird beim Kochen dunkelbraunroth, beim Erkalten wieder etwas heller, und lässt nach dem Verdunsten der meisten Salpetersäure eine schwarze dicke, nicht krystallisirende Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen entwickelt sie noch concentrirte Salpetersäure, wird fest, und geht dann unter Entwicklung von etwas Untersalpetersäure wieder in zweifach-chromsaures Kali über. Reinsch.

Chrom und Natrium.

A. *Chromoxyd-Natron.* — Wie Chromoxyd-Kali.

Auf Platin gibt Chromoxyd mit kohlensaurem Natron in der innern Löthrohrflamme ein undurchsichtiges, nach dem Abkühlen grünes Glas. — In der äufsern Flamme erhält man

ein dunkelgelbbraunes Glas, das beim Erkalten gelb und undurchsichtig wird.

B. *Chromsaures Natron.* — a. *Einfach.* — 1. Man glüht Chromeisenstein mit ½ Th. Natronhydrat und etwas salpetersaurem Natron, zieht mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Moser. — 2. Man neutralisirt Chromsäure mit kohlensaurem Natron. Moser. — 3. Man glüht 1 Th. Chromoxyd mit 2 Th. salpetersaurem Natron, und dampft die filtrirte wässrige Lösung zum Krystallisiren ab. Kopp. — Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 118; ohne deutlichen Blätterdurchgang; i : t = 107° 43′; u : u′ = 80° 4′; u : t = 130° 8′; i : u = 101° 16′; i : a = 133° 20′; i : h = 100° 20′. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 287). Isomorph mit Glaubersalz. — Citronengelb; durchsichtig; alkalisch reagirend; von herb metallischem Geschmacke. John, Moser. — Die Krystalle verwittern sehr schnell, Brooke; sie sind luftbeständig und werden nur in feuchter Luft etwas feucht, Moser; sie schmelzen schon in der Wärme der Hand, werden in Weingeist durch Verlust ihres Wassers undurchsichtig, und zerfliefsen schnell an der Luft. Kopp (*Ann. Pharm* 42, 99). — Sie lösen sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. John, Moser. Die wässrige Lösung, über 30° abgedampft, setzt wasserfreies Salz ab. Kopp.

	Krystallisirt.		Kopp.
NaO	31,2	18,01	46,45
CrO^3	52	30,02	
10 HO	90	51,97	53,55
$NaO, CrO^3 + 10Aq$	173,2	100,00	100,00

b. *Zweifach.* — Hyacinthrothe, dünne, 6seitige, an den Enden zugeschärfte Säulen, noch leichter löslich, als a, und daher zuletzt anschiefsend. Moser.

Bei der Uebersättigung eines Chromoxydsalzes mit einfach- oder zweifach-kohlensaurem Natron erfolgt keine Wiederauflösung des gefällten kohlensauren Chromoxyds.

C. Das Chromoxyd löst sich langsam in *Borax* auf, und ertheilt ihm in der innern Löthrohrflamme eine, besonders nach dem Erkalten lebhafte, smaragdgrüne Farbe, welche sich durch die äufsere Flamme auf Platin gröfstentheils in Gelbbraun verwandeln lässt, so dass blofs beim Erkalten ein Stich ins Grüne bemerklich ist. Berzelius.

D. Das Chromoxyd löst sich in *Phosphorsalz* sowohl in der innern, als in der äufsern Löthrohrflamme zu einem grünen Glase auf; ist dieses mit überschüssigem Oxyd gemengt, so wird es beim jedesmaligen Abkühlen, durch eine noch unerklärte Gasentwicklung, schaumig aufgetrieben, sowohl beim Schmelzen in der äufsern, als in der innern Flamme, sowohl auf Platin, als auf Kohle. Berzelius.

E. *Schwefelsaures Chromoxyd-Natron.* — *Natron-Chromalaun.* — Das Gemisch von 2 Th. (1 At.) zweifach-

chromsaurem Natron und 3 Th. (4 At.) Vitriolöl, allmälig, damit keine zu starke Erhitzung eintrete, mit Weingeist versetzt, entwickelt unter heftiger Einwirkung Aldehyd, und setzt bei längerem Stehen den Alaun als eine warzenförmige Masse ab, $= NaO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + 24Aq$. Deutliche Krystalle lassen sich nicht erhalten. — Die Masse verliert bei 100° 16 At. Wasser; sie verwittert schneller an der Luft, als der Ammoniak- oder Kali-Chromalaun, und ihre Lösung zeigt dieselben Verhaltnisse. SCHRÖTTER.

F. *Chromsaures Chlornatrium.* — Zerfliefslich. PELOUZE.

G. *Anderthalb-Fluorchromnatrium.* — Grünes, sehr schwer in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

H. *Chromsaures Natron-Kali.* — Die durch Zusammenschmelzen von 2 Th. zweifach-chromsaurem Kali mit 1 Th. kohlensaurem Natron erhaltene weifse porcellanartige Masse, in kochendem Wasser gelöst, gibt beim Erkalten unter Lichtentwicklung (I, 198) gelbe Krystalle, von der Form des schwefelsauren Kali's, beim Erhitzen gleich diesem verknisternd, 36,39 Kali, 8,40 Natron und 54,40 Chromsäure haltend, also $2(KO,CrO^3) + NaO,CrO^3$. H. ROSE (*Pogg.* 52, 585).

I. *Schwefelchromsaures Natron-Kali.* — Einfach-chromsaures Kali mit einfach-schwefelsaurem Natron zu gleichen Atomen zusammengeschmolzen, liefern bei raschem Abkühlen eine rissige, bröckliche Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst, unter starkem Leuchten gelbe, beim Erhitzen stark verknisternde Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's gibt. Diese halten 41,92 Kali, 9,21 Natron, 3,11 Chromsäure und 45,62 Schwefelsäure. H. ROSE.

Chrom und Lithium.

Chromsaures Lithon. — Pomeranzengelbe, schiefe rhombische Säulen, oder dendritische Krystallisationen. Leicht in Wasser löslich. C. G. GMELIN.

Chrom und Baryum.

Chromsaurer Baryt. — Durch Fällung des chromsauren Kali's mittelst salzsauren Baryts oder Barytwassers. Barytsalze sind bei eben so grofser Verdünnung durch chromsaures Kali fällbar, wie durch schwefelsaures. J. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* 8, 260). — Blass citronengelbes Pulver, welches nach MOSER bei anhaltendem Glühen dunkler gelb wird. — Wird nicht durch kalte, schwierig durch heifse verdünnte Schwefelsäure zersetzt, und durch wässrige schwefelsaure Alkalien selbst in der Hitze nicht, oder wenig. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 356). — Löst sich nicht in Wasser, leicht, mit rothgelber Farbe, als zweifach-chromsaurer Baryt, in Salpetersäure, Salzsäure oder überschüssiger Chromsäure, und ist daraus durch Ammoniak wieder abscheidbar.

			BERZELIUS.	VAUQUELIN.
BaO	76,6	59,57	59,85	57,75
CrO^3	52	40,43	40,15	42,25
BaO,CrO^3	128,6	100,00	100,00	100,00

Chrom und Strontium.

Chromsaurer Strontian. — Man fällt chromsaures Kali durch salzsauren Strontian. — Verdünnte Lösungen geben keinen Niederschlag, J. D SMITH; Strontianwasser fällt nicht das chromsaure Kali, DÖBEREINER. — Hellgelbes, sehr wenig in Wasser, leicht in Salz-, Salpeter- und Chrom-Säure lösliches Pulver.

Chrom und Calcium.

A. *Chromsaurer Kalk.* — Einfach-chromsaures Kali gibt mit salzsaurem Kalk einen hellgelben, allmälig zunehmenden Niederschlag. THOMSON, MOSER. Kohlensaurer Kalk zersetzt das chromsaure Kali nur theilweise unter Bildung von chromsaurem Kalk. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 229). Kalkwasser fällt nicht das chromsaure Kali. — Die durch Auflösen von Kalk in wässriger Chromsäure von VAUQUELIN erhaltenen gelblichbraunen, seidenglänzenden, leicht in Wasser löslichen Blättchen hält MOSER für ein saures Salz.

B. *Chromsaures Chlorcalcium.* — $CaCl, 2CrO^3$. — Zerfliefslich. PELOUZE.

Chrom und Magnium.

A. *Chromsaure Bittererde.* — Durch Auflösen der Bittererde in Chromsäure. Grofse, durchsichtige, pomeranzengelbe, 6seitige Säulen, die sich leicht in Wasser auflösen. VAUQUELIN. Die Krystalle sind citronengelb, haben die Form des Bittersalzes und bei 15° 1,66 spec. Gew. KOPP.

	Trocken.			Krystallisirt.		KOPP.
MgO	20	27,78	MgO	20	14,81	52,85
CrO^3	52	72,22	CrO^3	52	38,52	
			7 HO	63	46,67	47,15
MgO, CrO^3	72	100,00	+ 7Aq	135	100,00	100,00

B. *Chromsaures Chlormagnium.* — $MgCl, 2CrO^3$. — Zerfliefslich. — PELOUZE.

Chrom und Cerium.

Chromsaures Ceriumoxydul. — a. *Einfach.* — Kohlensaures Ceroxydul löst sich reichlich in wässriger Chromsäure; die gelbe, herbschmeckende Auflösung lässt nach einiger Zeit einfach-chromsaures Ceroxydul als ein gelbes Pulver fallen. JOHN. — b. *Zweifach.* — Die Lösung, welche das einfach-saure Salz absetzte, gibt beim Abdampfen einige kleine, röthliche Krystalle in einer nicht krystallisirten Masse. JOHN. Kleine, rothe, durchsichtige, in Wasser lösliche Säulen. BERZELIUS.

Chrom und Yttrium.

Chromsaure Yttererde. — a. *Basisch.* — Wässrige Chromsäure, mit kohlensaurer Yttererde gesättigt, gibt eine

braune Lösung, die nach einiger Zeit das basische Salz als braunes Pulver absetzt; beim Kochen der Flüssigkeit fallt noch mehr nieder, mit etwas hellerer Farbe, während einfach-saures Salz gelöst bleibt. BERLIN.

b. *Einfach.* — Durch Abdampfen der Lösung von kohlensaurer Yttererde in wässriger Chromsäure erhalt man pomeranzengelbe, dendritische Krystalle, neutral gegen Pflanzenfarben, von herbem und stechendem Geschmack, leicht in Wasser löslich. JOHN. Die von Salz a abgegossene Flüssigkeit liefert beim freiwilligen Verdunsten theils gelbbraune, zerfliefsliche Nadeln, theils einen braunen Ueberzug. BERLIN.

Chrom und Glycium.

Chromsaure Süfserde. — a. *Einfach.* — Gelb, nicht in Wasser löslich. — b. *Saure.* — Die gelbe Lösung liefert einen gummiartigen, nicht krystallischen Rückstand. JOHN, BERZELIUS.

Chrom und Alumium.

Chromsaure Alaunerde. — a. *Basisch.* — Die Lösung von b, mit einfach-chromsaurem Kali gemischt, verwandelt dieses in 2fach-saures und lässt ein basisches Salz fallen, welches jedoch bei längerem Aussüfsen völlig in Alaunerdehydrat und sich lösendes Salz b zerfällt. MAUS.

b. *Sauer.* — Durch Sättigung der wässrigen Chromsäure mit Alaunerdehydrat und Abdampfen erhält man eine harzähnliche Masse, in ihren Verhältnissen dem vierfach-chromsauren Eisenoxyd ähnlich, und daher wohl von derselben Zusammensetzung $= Al^2O^3, 4CrO^3$. MAUS (*Pogg.* 11, 81).

Chrom und Thorium.

Chromsaure Thorerde. — Durch doppelte Affinität. — Hellgelber flockiger Niederschlag, in überschüssiger Chromsäure zu einem sauren Salze löslich. BERZELIUS.

Chrom und Silicium.

A. *Chromsaure Kieselerde?* — Nach GODON bildet die wässrige Chromsäure beim Abdampfen mit Kieselerdehydrat ein rothgelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches die Hitze des Porcellanofens ohne Zersetzung aushält. — Nach QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 16, 131; auch *N. Tr.* 22, 1, 254) löst die Chromsäure wenig Kieselerdehydrat auf, und setzt es beim Abdampfen wieder ab, durch Waschen völlig von der Chromsäure zu befreien.

B. *Fluor-Siliciumchrom* und *flusssaures Kieselerde-Chromoxyd.* — Die Lösung des Chromoxyds in Kieselflusssäure gibt beim Abdampfen eine grüne, durchsichtige, nicht krystallische, an der Luft zerfliefsende Masse, welche, wenn

sie überschüssige Säure enthält, in der Hitze gleich Alaun aufschwillt, dann an der Luft wieder zerfliefst. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 201).

C. Chromsaures Kali schmilzt mit Glas zu einem durchsichtigen, smaragdgrünen Glase zusammen. Chromoxyd löst sich nicht im Glase auf, und macht es nur trübe. NASSE.

Chrom und Scheel.

Scheelsaures Chromoxyd. — Grüner Niederschlag.

Die Lösung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums gibt mit einem Chromoxydsalze einen geringen grünbraunen Niederschlag; hiernach ist die Verbindung des Dreifachschwefelscheels mit Anderthalbschwefelchrom ziemlich leicht löslich. BERZELIUS.

Chrom und Molybdän.

Chromsaures Kali schlägt aus salzsaurem Molybdänoxydul basisch-chromsaures Molybdänoxyd nieder, während salzsaures Chromoxyd in der Flüssigkeit bleibt. BERZELIUS.

A. *Chromsaures Molybdänoxyd.* — a. *Basisch.* — Wird aus b oder c durch Ammoniak gefällt. — Graugelbe, nicht in Wasser lösliche Flocken. — b. *Zweifach.* — Die hellgelbe wässrige Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten weifse oder blassgelbe Krystallschuppen, oder efflorescirende Nadeln; nach völligem Trocknen weifs. — c. *Saures.* — Die braune wässrige Lösung trocknet zu einer braunen, nicht krystallischen, gleichsam verwitterten Salzmasse ein, wieder unverändert in Wasser löslich. BERZELIUS.

B. *Chromsaure Molybdänsäure.* — Wässrige Chromsäure löst in der Siedhitze die Molybdänsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche bei Ueberschuss der Molybdänsäure zu einer gelben, durchsichtigen Gallerte gesteht. Die filtrirte Lösung liefert beim Abdampfen einen gelbbraunen, durchsichtigen, nicht krystallischen Firniss. Wasser zersetzt denselben in einen sich zuerst lösenden braunen Theil, und in ein blassgelbes Pulver, welches sich dann in gröfseren Wassermengen ebenfalls löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 384).

C. *Molybdänsaures Chromoxyd.* — Molybdänsaures Ammoniak gibt mit salzsaurem Chromoxyd einen äpfelgrünen Niederschlag, MOSER; in überschüssigem molybdänsauren Ammoniak löslich, BERZELIUS.

D. *Dreifachschwefelmolybdän - Anderthalbschwefelchrom.* — $Cr^2S^3, 3MoS^3$. — Dreifach-Schwefelmolybdänkalium gibt mit Chromoxydsalzen einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen etwas grünlichen Niederschlag.

E. *Vierfachschwefelmolybdän - Anderthalbschwefelchrom.* — $Cr^2S^3, 3MoS^4$. — Vierfach-Schwefelmolybdänkalium fällt die Chromoxydsalze dunkelroth. BERZELIUS.

Chrom und Vanad.

Chromsaures Vanadoxyd. — Die braungelbe Lösung des Vanadoxydhydrats in wässriger Chromsäure lässt beim Verdunsten einen glänzenden, dunkelbraunen Firniss, nur noch theilweise in Wasser löslich, zu einer gelben Flüssigkeit, mit welcher Hydrothion einen blassgrünen Niederschlag erzeugt. BERZELIUS.

Fernere Verbindung. Mit Eisen.

ZWEIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

URAN.

KLAPROTH. Dessen *Beitr.* 2, 197; auch *Crell Ann.* 1789, 2, 387.
RICHTER. Uraniumkönig. *N. Gegenst. d. Chem.* 1, 1; 9, 36. — Uranoxyd. *A. Gehl.* 4, 402.
BUCHOLZ. Beiträge 1, 62; *A. Gehl.* 4, 17 u. 134.
LECANU et SERBAT. *J. Pharm.* 9, 141; auch *Schw.* 44, 35.
LAUGIER. *J. Pharm.* 9, 145; auch *Schw.* 44, 40.
LECANU. *J. Pharm.* 11, 279.
LAUGIER u. BOUDET. *J. Pharm.* 11, 286.
ARFVEDSON. *Pogg.* 1, 245; auch *Schw.* 44, 8.
BERZELIUS. *Pogg.* 1, 359; auch *Schw.* 44, 191. — *Jahresber.* 22, 116.
BRANDE. *Quart. J. of Sc.* 14, 86; auch *Schw.* 44, 1.
PELIGOT. *Compt. rend.* 1841, 735; auch *J. pr. Chem.* 23, 494. — *J. Pharm.* 27, 525; auch *Ann. Pharm.* 41, 141; auch *J. pr. Chem.* 24, 442. — *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 5; auch *Ann. Pharm.* 43, 255.
EBELMEN. *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 189; auch *Ann. Pharm.* 43, 286; auch *J. pr. Chem.* 27, 385.
RAMMELSBERG. *Pogg.* 55, 318; 56, 125; 59, 1.
WERTHEIM. *J. pr. Chem.* 29, 209.

Uranium, Urane.

Geschichte. KLAPROTH entdeckte 1789 in der Pechblende und dem Uranglimmer ein Metalloxyd, dessen Metall er Uran nannte. Man hielt bis dahin das durch Weifsglühen des grünen Oxyds (U^3O^4) mit Kohle, und auf andere Weisen erhaltene Oxydul (UO) für das regulinische Metall, und bestimmte hiernach sein Atomgewicht. PELIGOT deckte 1841 diesen Irrthum auf, wodurch das Atomgewicht auf weniger als ⅓ seiner früheren Gröfse reducirt wurde, und stellte das reine Metall dar.

Vorkommen. In geringer Menge, als unreines Oxyd-Oxydul (Pechblende); als Oxydhydrat (Uranocher); als schwefelsaures Uranoxydul; als basisch-schwefelsaures Uranoxyd; als phosphorsaurer Uranoxyd-Kalk und als phosphorsaures Uranoxyd-Kupferoxyd (Uranglimmer); als tantalsaures Uranoxydul (Uranotantal), G. ROSE (*Pogg.* 48, 555); und in kleiner Menge im Ytterotantalit, besonders im gelben, und im Euxenit.

Darstellung. 1. Man bringt, möglichst schnell, um das Anziehen von Wasser zu vermeiden, in einen kleinen Platintiegel ein höchstens 10 Grammen betragendes Gemenge von 1 Th. Kalium und 2 Th. Einfachchloruran, bindet den Deckel mit Drath fest, und erhitzt über der Weingeistlampe. Die Zersetzung erfolgt unter Erglühen des Tiegels und Herausschleudern eines Theils der Masse. Um daher nicht vom brennenden Kalium verletzt zu werden, thut man gut, den Tiegel vor dem Erhitzen in einen gröfseren zu setzen. Nach erfolgter Einwirkung bringt man die Lampe wieder unter den Tiegel, und erhitzt ihn noch heftig, um das übrige Kalium zu verflüchtigen und durch Schmelzung des Chlorkaliums dem Uran mehr Zusammenhang zu ertheilen. Die erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser behandelt. Hierbei entwickelt sich Wasserstoffgas, entweder vom übrigen Kalium oder, wenn das Kalium unvollständig gewirkt hatte, von Dreiviertel-Chloruran herrührend. Das Metall wird mit Wasser gewaschen. PELIGOT. — 2. Man versetzt die Lösung des Uranoxyd-Ammoniaks in Salzsäure mit überschüssigem Salmiak und ungefähr gleichviel Kochsalz, und glüht das zur Trockne abgedampfte Gemisch im bedeckten Tiegel bis zum Verdampfen des Salmiaks und bis zum Schmelzen des Kochsalzes, welches den Luftzutritt abhält. Aus der erkalteten Masse zieht kaltes Wasser das Kochsalz, und das Uran bleibt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 345). — CLARKE erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Pechuran und aus Kupferuranglimmer ein stahlgraues Metall, kaum von der härtesten Feile angreifbar, nicht magnetisch.

Eigenschaften. Theils schwarzes Pulver, theils an den Wandungen des Tiegels zu silberglänzenden Blättern und Faden zusammengeschweifst, die gefeilt werden können und etwas ductil zu sein scheinen. PELIGOT. Schwarzes Krystallpulver. WÖHLER.

Atomgewicht des Urans: 59,43 EBELMEN, — 59,71 WERTHEIM, — 60 PELIGOT, RAMMELSBERG, — 64,2 BERZELIUS.

Verbindungen des Urans.

Uran und Sauerstoff.

Das Metall hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; bei schwachem Erhitzen verbrennt es mit lebhaftem weifsen Lichtglanze und unter Aufschwellen zu Oxydoxydul. Auf Papier erhitzt, entzündet es sich, bevor dieses verbrennt; in die Flamme gestreut, verbrennt es in glänzenden Funken. Es zersetzt nicht das kalte Wasser; in verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffgasentwicklung als Oxydul. PELIGOT.

A. *Uransuboxyd?* U^4O^3.

Fällt man die wässrige Lösung des Dreiviertelchlorurans mit Ammoniak, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher vielleicht [das Hydrat von] U^4O^3 ist, und sich in einigen Augenblicken unter

Entwicklung von Wasserstoffgas in ein sauerstoffreicheres grüngelbes Suboxyd [-Hydrat] verwandelt. Dieses, der Luft dargeboten, geht zuerst in braunes Oxydul-Hydrat, dann in gelbes Uranoxyd-Ammoniak über. PELIGOT.

B. *Uranoxydul.* UO.

Sonst für das metallische Uran gehalten.

Darstellung. 1. Das Oxyd-Oxydul wird mit $^1/_{20}$ Kohlenpulver dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. BUCHOLZ. — RICHTER bediente sich des Rinderbluts, KLAPROTH des Oels als desoxydirenden Mittels. — 2. Man glüht kleesaures Uranoxyd für sich bei abgehaltener Luft. BERZELIUS. — Nach PELIGOT erhält man das Oxydul am reinsten, wenn man kleesaures Uranoxyd in einer strengflüssigen Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas bis zum Glühen erhitzt; die Einwirkung ist so heftig, dass man den Zutritt des Wasserstoffgases einige Zeit verringern muss, damit die Masse nicht fortgeschleudert wird. Zuerst entsteht das schwarze Oxyd U^4O^5, dann das braune Oxydul UO. Nach beendigter Reduction schmelzt man die mit Wasserstoffgas gefüllte Röhre an beiden Enden zu. — Das so erhaltene Oxydul hält Kohle beigemengt, und lässt beim Auflösen in Salpetersäure schwarzbraune Flocken. RAMMELSBERG. — 3. Man leitet über feingepulvertes und geglühtes, in einer Glas- oder Porcellan-Röhre glühendes Uranoxyd-Oxydul durch Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas, welches die Reduction in wenigen Minuten unter Erglühen bewirkt. ARFVEDSON, LECANU. — Ist das Oxydoxydul dicht, z. B. durch Glühen von salpetersaurem Oxyd erhalten, so muss es in der Röhre öfters geschüttelt werden, wenn es völlig zu Oxydul reducirt werden soll. RAMMELSBERG. — 4. Man leitet auf dieselbe Weise Wasserstoffgas über glühendes Chloruranoxydul-Kalium, wobei sich Salzsäure erzeugt, und entfernt das Chlorkalium und unzersetzte Salz durch Wasser. ARFVEDSON. — Man kann auch das Chlor-Uranoxydul-Kalium, oder, was dasselbe ist, die zur Trockne abgedampfte Lösung des Uranoxyd-Kalis in Salzsäure für sich glühen. PELIGOT.

Eigenschaften. Nach (1) eisengrau; erdig; erscheint unter dem Mikroskop aus feinen, schwach metallglänzenden Nadeln zusammengesetzt, BUCHOLZ; von 6,44 KLAPROTH, 6,94 RICHTER, 9,0 BUCHOLZ spec. Gew.; höchst strengflüssig, BUCHOLZ. — Nach (2) zimmtbraunes Pulver, PELIGOT; kupferrothes, metallglänzendes Krystallpulver von 10,15 spec. Gew. EBELMEN. Dasselbe, an der Luft oxydirt, und wieder durch Wasserstoffgas reducirt, erscheint dunkelroth, nicht mehr metallglänzend. EBELMEN. — Nach (3) leberbraunes Pulver, ARFVEDSON; schwarzes Pulver, LAUGIER, BOUDET. — Nach (4) metallglänzendes Pulver, sich unter dem Mikroscop aus lauter regelmäfsigen Oktaedern zusammengesetzt zeigend, welche starken Metallglanz haben, aber an den Kanten ein wenig mit rothbrauner Farbe durchscheinend sind, und ein rothbraunes Pulver geben. ARFVEDSON. — Metallglänzende Krystallschuppen. PELIGOT.

Berechnung nach Peligot.

U	60	88,24
O	8	11,76
UO	68	100,00

(UO = 802,49 + 100 = 902,49. Berzelius).

Dass dieses Oxydul kein Metall ist, sondern auch Sauerstoff hält, ergibt sich aus Folgendem: Glüht man in einer Porcellanröhre heftig ein Gemenge von Uranoxydul und Kienrufs in einem Strom von Wasserstoffgas, bis sich kein Wasser mehr erzeugt, so hält der Rückstand nicht Metall, sondern Oxydul; denn beim Hindurchleiten von Chlor erhält man neben sich sublimirendem Einfachchloruran kohlensaures und Kohlenoxyd-Gas. Eben so liefert das nach (4) dargestellte Uranoxydul beim Glühen in Chlorgas Chloruran, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Peligot. — Kalium entzieht bei einer Hitze, bei der es verdampft, dem Uranoxydul keinen Sauerstoff. Plantamour (*J. pr. Chem.* 23, 230). — Salzsaures Gas, über das glühende Oxydul geleitet, verändert es nicht, aufser dass es ihm die Fähigkeit benimmt, sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu entzünden. Peligot. — Peligot betrachtet das Uranoxydul in einigen Verbindungen als ein zusammengesetztes Metall = U^2O^2, welches, obwohl Sauerstoff haltend, dennoch die Stelle eines Metalls vertrete, und unterscheidet es vom reinen Uran, welches er *Uranium* nennt, als *Urane* oder *Uranyle*. Wiewohl manche Verbindungen zu Gunsten dieser Ansicht sprechen (s. Uranoxydsalze, Chlor-Uranoxydul und Chlor-Uranoxydul-Kalium), so ist man doch zu ihrer Annahme noch nicht genöthigt.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Uranoxydulhydrat.* — Ammoniak, Kali oder Natron fällen aus den Uranoxydulsalzen, z. B. aus salzsaurem Uranoxydul, gallertartige rothbraune Flocken, welche beim Aufkochen der Flüssigkeit, wohl durch Wasserverlust, schwarz und dichter werden. Der Niederschlag, durch wiederholtes Kochen mit Wasser von allem anhängenden Ammoniak befreit, bleibt an der Luft braun; ist er aber blofs mit kaltem Wasser gewaschen, so hält er noch Ammoniak, und verwandelt sich an der Luft in gelbes Uranoxyd-Ammoniak. Peligot.

b. Mit Säuren zu *Uranoxydulsalzen.* Das durch Glühen erhaltene Oxydul löst sich nicht in kalter oder kochender verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, aber in Vitriolöl. Das Hydrat löst sich leicht. Die grüne Lösung gibt beim Abdampfen grüne und grünweifse Salze. Die gelösten Uranoxydulsalze verwandeln sich in Oxydsalze durch Aussetzen an die Luft, durch Salpetersäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, und durch Gold- oder Silber-Salze unter Fällung dieser Metalle. Alkalien, auch kohlensaurer Kalk, fällen aus ihnen rothbraunes gallertartiges Hydrat. Peligot. Kohlensaure Alkalien geben unter Entwicklung von Kohlensäure einen grünen Niederschlag (in überschüssigem kohlensauren Alkali, besonders in kohlensaurem Ammoniak mit grüner Farbe löslich), welcher nach dem Auswaschen und Trocknen Oxydulhydrat ist. Rammelsberg.

C. *Schwarzes Uranoxyd-Oxydul.* U^4O^5.

Bleibt beim heftigen Glühen des grünen Uranoxyd-Oxyduls, oder des salpetersauren Uranoxyds zurück. Damit es beim Erkalten nicht wieder Sauerstoff anziehe und zu grünem Oxydoxydul werde, stellt man den glühenden Tiegel, gut verschlossen, auf eine dicke Metallplatte, die ihn rasch abkühlt. — Wird, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, unter Verlust von 3 Proc. Sauerstoff zu Oxydul. [$U^4O^5 - O = 4UO$; 280 : 8 = 100 : 2,86]. — Löst sich in Säuren zu einem Gemisch von Oxydul- und Oxyd-Salz. PELIGOT. — EBELMEN betrachtet dieses Oxyd als ein bloſses Gemenge von UO und U^3O^4. — Auch nach RAMMELSBERGS Versuchen (*Pogg.* 59, 5) ist das Dasein eines besonderen schwarzen Oxydoxyduls zu bezweifeln. Das durch heftiges Glühen des salpetersauren Oxyds erhaltene Oxydoxydul nahm bei schwachem Glühen an der Luft theils gar nicht, theils nur um 0,04 Proc. an Gewicht zu; an der Luft gelinde geglühtes Oxyd verlor beim heftigen Glühen im Windofen nur 0,09 Proc. [Wahrscheinlich wirkt beim Glühen im Windofen das Kohlenoxyd ein wenig desoxydirend].

Berechnung nach PELIGOT.			Oder:		
4 U	240	85,71	2 UO	136	48,57
5 O	40	14,29	U^2O^3	144	51,43
U^4O^5	280	100,00	2 UO,U^2O^3	280	100,00

D. *Grünes Uranoxyd-Oxydul.* U^3O^4.

Das ehemalige *Uranoxydul.* — Findet sich unrein als *Pechblende.* — *Bildung.* — 1. Durch Verbrennen des Metalls (II, 592). — 2. Durch Verbrennen des Oxyduls. Das nach (2) bereitete (II, 593) entzündet sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und verwandelt sich unter fortschreitendem schwachen Glimmen in schwarzes Oxydoxydul, welches bei längerem Erhitzen grün wird. PELIGOT. — Diese pyrophorische Eigenschaft des in einem Strom Wasserstoffgas erhitzten kleesauren Oxyds scheint vom absorbirten Wasserstoffgas herzurühren; denn beim Verbrennen des so erhaltenen Oxyduls in einem Strom Sauerstoffgas erhält man immer ein wenig Wasser. RAMMELSBERG. Das nach (2) erhaltene Oxydul, längere Zeit zwischen 150 und 200° erhalten, wird ohne Feuerentwicklung zuerst schwarz, dann nach völliger Sättigung mit Sauerstoff in 12 bis 15 Stunden grün. EBELMEN. Das nach (1), (3) oder (5) bereitete, cohärentere Oxydul entzündet sich erst bei anfangendem Glühen, und verglimmt gleich einer Kohle unter Aufschwellen zu Oxyd-Oxydul, BUCHOLZ, ARFVEDSON, LECANU, PELIGOT. Hierbei nehmen 100 Th. Oxydul nach ARFVEDSON 3,695 bis 3,73, nach EBELMEN 3,91, nach PELIGOT 4,0 Sauerstoff auf. [$3\,UO + O = U^3O^4$; 204 : 8 = 100 : 3,92]. Im Knallgasgebläse verbrennt das Oxydul mit Funkensprühen. CLARKE. — 3. Bei schwachem Glühen des Oxyds. — Ueberhaupt entsteht das grüne Oxydoxydul, wenn irgend eine andere Oxydationsstufe oder das Metall einige Zeit an der Luft in schwachem Glühen erhalten wird, während bei heftigem Glühen schwarzes Oxydoxydul entsteht. PELIGOT. — 4. Das Uranoxydul, in Wasserdampf rothgeglüht, zersetzt ihn langsam unter Bildung von Oxydoxydul. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 358).

Darstellung. Aus der Pechblende, welche neben 40 bis 95 Proc. Uranoxydoxydul enthalten kann: Schwefel, Selen, Phosphorsäure, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Kieselerde, Vanad, Mangan, Arsen, Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber. 1. Man löst die gepulverte Pechblende in erwärmter Salpe-

tersalzsäure, entfernt nach völlig eingetretener Einwirkung die überschüssige Säure durch Abdampfen, behandelt den Rückstand mit wenig Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtrirt vom Schwefel und der Kieselerde (so wie vom Chlorblei und Chlorsilber, WITTSTEIN) ab, schlagt aus dem Filtrat durch Hydrothion das Arsen, Blei und Kupfer (so wie auch Wismuth und Zinn, WITTSTEIN) nieder, filtrirt, kocht unter Zusatz von Salpetersaure, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, und übersättigt die Flüssigkeit mit viel kohlensaurem Ammoniak, welches das Eisenoxyd, etwa vorhandenen Kalk, so wie das meiste Kobalt- und Zink-Oxyd fällt, dagegen das Uranoxyd nebst etwas Kobalt- und Zink-Oxyd löst. [Aus dem Filtrat setzen sich oft Krystalle von kohlensaurem Kalk ab.] Man kocht das Filtrat so lange, als kohlensaures Ammoniak entweicht, wobei die 3 Metalloxyde niederfallen, bis auf etwas, die Flüssigkeit rothfärbendes Kobaltoxyd, wäscht den Niederschlag auf einem Filter aus, trocknet und glüht ihn dann, bis seine gelbe Farbe in Schwarzgrün übergeht; endlich behandelt man das so erhaltene Gemenge von Uranoxyd-Oxydul und von Uranoxyd-Zinkoxyd und Uranoxyd-Kobaltoxyd mehrere Stunden mit kalter verdünnter Salzsäure; welche die 2 Verbindungen des Uranoxyds löst und das reine Uranoxyd-Oxydul zurücklässt ARFVEDSON. — WITTSTEIN (*Repert.* 63, 231) fällt die mit Salpetersäure gekochte Flüssigkeit, statt mit kohlensaurem, mit ätzendem Ammoniak, welches Kalk, Bittererde und Zinkoxyd gelöst lässt, wäscht den Niederschlag bei abgehaltener *Luft* durch Decanthiren aus, erhitzt ihn in einer verschlossenen Flasche *mit* Wasser und halb so viel kohlensaurem Ammoniak, als man Pechblende anwandte, filtrirt heifs, behandelt den Rückstand nochmals mit kohlensaurem Ammoniak, dampft das Filtrat ab, und erhält durch Erhitzen des Rückstandes Uranoxyd, jedoch etwas Eisenoxyd haltend. — PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 58, 202) kocht die mit Salpetersäure behandelte Flüssigkeit mit Kupferoxyd oder Bleioxyd, welches das Uranoxyd und Eisenoxyd fällt, löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, kocht die Lösung mit Quecksilberoxyd, welches blofs das Eisenoxyd fällt, und entfernt aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate durch Hydrothion das Quecksilber und Kupfer, so bleibt blofs noch das Uran in der Lösung.

2. Man befreit die gepulverte Pechblende durch Schlämmen von den leichteren thonigen Beimengungen, röstet sie etwa, um Salpetersäure zu sparen, löst sie in dieser Säure, dampft die Lösung zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, filtrirt die Lösung von dem ziegelrothen Gemenge von Eisenoxyd, arsensauren Eisenoxyd und schwefelsauren Bleioxyd ab, dampft die grüngelbe Lösung auf wenig ab, lässt sie zum Krystallisiren abkühlen, lässt das strahlig angeschossene salpetersaure Uranoxyd auf einem Glastrichter abtröpfeln und wäscht es mit wenig kaltem Wasser. Da dieses etwas Uransalz löst, so dient es bei einer neuen Operation zum Auflösen der zum erstenmal abgedampften salpetersauren Lösung der Pechblende. Hierauf bringt man das an der Luft getrocknete salpetersaure Uranoxyd in eine weithalsige Flasche, welche Aether hält,

worin es sich sogleich löst, lässt die gelbe Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Auflösen in heifsem Wasser und Krystallisiren. Durch Glühen werden sie in Uranoxydoxydul verwandelt. Aus den erhaltenen Mutterlaugen fällt man nach der Verdünnung mit Wasser durch Hydrothion das Arsen, Blei und Kupfer; beim Abdampfen des Filtrats zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser bleibt Eisenoxyd, und die Lösung liefert wieder Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd. Peligot.

3. Ebelmen befreit durch Digestion mit verdünnter Salzsäure die Pechblende vom beigemengten kohlensauren Kalk, Bittererde, Manganoxydul und Kupferoxyd, wascht sie mit kochendem Wasser, glüht sie heftig, mit Kohle gemengt, wodurch ein Theil des Schwefels und Arsens entfernt wird, zieht aus der erkalteten Masse durch concentrirte Salzsäure Blei, Eisen und etwas Kupfer (ohne alles Uran) aus, wäscht mit viel Wasser, und röstet, um den übrigen Schwefel und einen Theil des Arsens zu entfernen. Hierauf behandelt er die Masse mit Salpetersäure, welche Quarzsand und Eisenoxyd ungelöst lässt, dampft die, Alaunerde, Uran, Arsen, Blei, Eisen, Kupfer und sogar Antimon haltende Lösung fast bis zur Trockne ab, löst den Rückstand wieder in kochendem Wasser, wobei das meiste Eisen und Arsen als arsensaures Eisenoxyd zurückbleibt, kocht das Filtrat mit schwefliger Säure, fällt den Rest des Arsens nebst Kupfer und Blei [und Antimon] durch Hydrothion, dampft das blofs noch Uranoxyd und etwas Eisenoxyd und Alaunerde haltende Filtrat ab, löst in Wasser, wobei Eisenoxyd zurückbleibt, und reinigt das salpetersaure Uranoxyd durch mehrmaliges Krystallisiren. — Aus den hierbei fallenden Mutterlaugen schlägt man durch behutsamen, schwachen Zusatz von Ammoniak das Eisenoxyd mit der Alaunerde nieder, dann aus dem Filtrat durch überschüssiges Ammoniak das Uranoxyd, welches dann geglüht, dann durch kalte, mäfsig starke Salzsäure von etwa beigemengtem Kalk, Bittererde und Manganoxydul befreit, gewaschen, in Salpetersäure gelöst, und als salpetersaures Uranoxyd zum Krystallisiren gebracht wird. — Will man das erhaltene krystallisirte salpetersaure Uranoxyd in absolut reinen Zustand überführen, so löst man es in wenig Wasser, fügt hierzu eine heifse concentrirte Lösung der Kleesäure, wäscht das gefällte kleesaure Uranoxyd in kochendem Wasser, verwandelt es durch Glühen im bedeckten Platintiegel in Uranoxydul, digerirt dieses einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, wäscht es mit Wasser, löst es in Salpetersäure, stellt aus der Lösung Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd dar, fällt dessen Lösung wieder, wie oben, durch Kleesäure, wäscht den Niederschlag wieder mit heifsem Wasser, und glüht ihn an der Luft. Ebelmen. — Man löst das Pechuran in warmer verdünnter Salpetersäure, befreit das Filtrat durch Hydrothiongas vom Arsen, Blei und Kupfer, dampft das Filtrat zur Trockne ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, welches Mangan-, Eisen- und Kobaltoxyd ungelöst lässt, und reinigt das gelöste salpetersaure Uranoxyd durch Umkrystallisiren. Wertheim (*J. pr. Chem.* 29, 210).

4. Man glüht 1 Th. Pechblende mit ½ Th. Salpeter (dies ist nach Laugier für die völlige Oxydation des Urans zu

wenig, es muss 1 bis 1½ Salpeter seyn), innig gemengt, in einem Tiegel unter öfterem Umrühren 20 Minuten lang, wäscht die Masse durch wiederholtes Decanthiren mit Wasser aus, welches das Kieselerdekali aufnimmt, behandelt das nicht Gelöste mit überschüssiger concentrirter reiner Salpetersäure, welche das meiste Eisenoxyd zurücklässt, giefst die Flüssigkeit hiervon ab, dampft sie fast bis zur Trockne ab, mischt den grünlichen Rückstand mit Wasser, welches Eisenoxyd abscheidet, dem man durch Salpetersäure das noch beigemischte Uranoxyd zu entziehen sucht, filtrirt, dampft wieder zur Trockne ab, um das übrige salpetersaure Eisenoxyd zu zersetzen, und löst wieder in Wasser, dem, wofern sich nicht alles Uranoxyd lösen will, etwas Salpetersäure zugefügt wird. Endlich versetzt man das Filtrat, welches Uranoxyd, Bleioxyd und Kalk hält, mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, bis der anfangs gelbe Niederschlag weifs geworden ist, filtrirt vom kohlensauren Kalk und Bleioxyd ab, kocht und dampft zur Abscheidung sämmtlichen Uranoxyds bis zur Trockne ab und calcinirt. Lecanu u. Serbat. — Es ist besser, blofs zur Trockne abzudampfen und den Rückstand mit Wasser zu behandeln. Dieses löst das salpetersaure Ammoniak, frei von Uranoxyd, während kohlensaures Uranoxyd ungelöst bleibt. Laugier — Das kohlensaure Ammoniak hat den Vorzug vor dem kohlensauren Kali oder Natron, dass ersteres nicht das Bleioxyd löst. Lecanu u. Serbat. — Quesneville (*J. Pharm.* 15, 494), der übrigens Arfvedsons Weise befolgt, ersetzt das kohlensaure Ammoniak seiner Kostbarkeit wegen durch Salmiak mit kohlensaurem Kali oder Natron, womit wohl wenig gewonnen werden dürfte.

5. Man fügt zu 8 Th. sehr fein gepulverter Pechblende in einem geräumigen Gefäfse unter tüchtigem Umrühren mit einem eisernen Pistill nach und nach 9 bis 10 Th. Vitriolöl, wobei die Masse stark aufschäumt und klumpig und hart wird, stellt das Gemenge einige Tage lang unter öfterem Umrühren an einen warmen Ort, wobei es durch Anziehung von Wasser dünner und grauweifs wird, bringt es in einem gusseisernen Kessel zur Trockne, zerstöfst die Masse, erhitzt sie dann unter beständigem Umrühren stärker, so lange noch überschüssige Schwefelsäure verdampft, und bis sie schmutzig rothgelb geworden ist. Nach dem Erkalten kocht man sie wiederholt mit Wasser aus, sättigt das grüngelbe Filtrat mit Hydrothion, wovon man wenig braucht, weil der gröfsere Theil der hierdurch fällbaren Metalle im unlöslichen Rückstande bleibt, filtrirt, verjagt das Hydrothion durch Kochen, filtrirt vom etwa gebildeten Niederschlage ab, kocht das Filtrat, um das Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln, einige Zeit mit etwas Salpetersäure, übersättigt es nach dem Erkalten mit verdünntem kohlensauren Ammoniak, stellt es längere Zeit unter öfterem Umrühren hin, filtrirt, kocht bis zum Niederfallen des kohlensauren Uranoxyds, und wäscht

dieses aus. Das Filtrat liefert durch Abdampfen schwefelsaures Ammoniak. — Auch kann man 1 Th. gepulverte Pechblende mit 3 Th. zweifach schwefelsaurem Natron (wie es als Rückstand von der Bereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter bleibt) bis zu ruhigem Flufs schmelzen, die grüngelbe Masse nach dem Zerstofsen mit kochendem Wasser auslaugen und das Filtrat, wie oben, mit Hydrothion, Salpetersäure und kohlensaurem Ammoniak behandeln. WERNER (*J. pr. Chem.* 12, 381). — Minder genügend sind die Methoden von RICHTER und BUCHOLZ; am wenigsten die von BRANDE.

Eigenschaften. Durch Verbrennen des Metalls oder durch Glühen des kohlensauren Oxyds erhalten, schmutziggrünes Pulver. ARFVEDSON. Dunkelolivengrünes, sammtartiges Pulver. PELIGOT Das durch Glühen des Uranoxyd-Ammoniaks erhaltene bildet schwarze, sehr feste, harte Stücke, die ebenfalls ein schmutziggrünes Pulver geben. ARFVEDSON. Spec. Gew. 7,1932 KARSTEN, 7,31 EBELMEN.

Berechnung nach PELIGOT.			Oder:		
3 U	180	84,91	UO	68	32,08
4 O	32	15,09	U^2O^3	144	67,92
U^3O^4	212	100,00	UO,U^2O^3	212	100,00

Oder:			PELIGOT.	MARCHAND.	ARFVEDSON.	BERZELIUS.	BUCHOLZ.	SCHÖNBERG.
3 UO	204	96,23	96,2	96,4	96,465	96,44	95,1	94
O	8	3,77	3,8	3,6	3,535	3,56	4,9	6
U^3O^4	212	100,00	100,0	100,0	100,000	100,00	100,0	100

$U^3O^4 = 3 . 802,49 + 4 . 100 = 2807,47$. BERZELIUS.

BERZELIUS, ARFVEDSON, PELIGOT, MARCHAND (*J pr. Chem.* 23, 498) und RAMMELSBERG bestimmen den Sauerstoffgehalt aus dem Gewichtsverlust, welchen das Oxydoxydul bei seiner Verwandlung in Oxydul durch Erhitzen in Wasserstoffgas erleidet. PELIGOT leitet den geringeren Gewichtsverlust, welchen ARFVEDSON erhielt, davon ab, dass vielleicht seinem grünen Oxydoxydul etwas schwarzes beigemengt war. Nach RAMMELSBERG jedoch variirt dieser Verlust zwischen 3,83 und 4,67 Proc., und er kann daher zur genauen Bestimmung des Atomgewichts des Urans nicht dienen.

Zersetzungen. 1. Wird bei heftigem Glühen unter Verlust von 0,7 bis 1 Proc. Sauerstoff zu schwarzem Oxydoxydul. PELIGOT. — 2. Wird in der Glühhitze, oder darunter, durch Kalium, Natrium, Kohle, Wasserstoff oder Schwefel zu Oxydul. Kalium und Natrium zeigen hierbei eine schwache Feuererscheinung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Wasserstoffgas wirkt rasch und unter Erglühen des Oxyds. ARFVEDSON. Beim Glühen mit Schwefel bleibt schwarzgefärbtes Oxydul, frei von Schwefel. EBELMEN.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Uranoxydoxydul-Hydrat.* — 1. Man fällt die Lösung des Uranoxydoxyduls in Säuren durch Ammoniak. — 2. Man fällt salzsaures Uranoxydul durch Ammoniak; das gefällte Oxydulhydrat zieht während des Auswaschens Sauerstoff an, und wird zu Oxydoxydulhydrat. RAMMELSBERG. — 3. Die Lösung des kleesau-

ren Uranoxyds setzt im Sonnenlicht dieses Hydrat in violettbraunen Flocken ab, welche gesammelt werden müssen, ehe alles Salz zersetzt ist, damit sie nicht mit Oxydhydrat verunreinigt werden. Man wäscht sie mit kochendem Wasser und trocknet sie im Vacuum auf einer warmen Unterlage. Ebelmen.

Nach (1) dunkelgraugrün, Berzelius, bisweilen auch purpurbraun, Arfvedson. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen mit der Flüssigkeit zu einem schweren Pulver zusammen. Arfvedson. — Nach (2) grünschwarz. Rammelsberg. — Nach (3) feste schwarze Masse von muschligem, glänzenden Bruche; verliert, in einem Strom von Stickgas geglüht, ihr Wasser, ohne ihr Ansehen zu ändern, gibt aber jetzt wieder ein grünes Pulver. Ebelmen.

Im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. Rammelsberg (2).

U^3O^4	212	88,70	89,06
3 HO	27	11,30	10,94
$U^3O^4,3HO$	239	100,00	100,00

Das Hydrat verliert beim Erhitzen sein Wasser, und lässt grünes Oxydoxydul. Arfvedson. Wässriges kohlensaures Ammoniak zersetzt es in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes braunes Oxydulhydrat. Berzelius. Das nach (1) oder (2) gefällte Hydrat, in feuchtem Zustande der Luft dargeboten, geht, wenn ihm noch Alkali anhängt, in gelbes Uranoxyd-Alkali über. Arfvedson.

b. Mit Säuren zu *Uranoxydoxydul-Salzen.* Geglühtes Uranoxydoxydul löst sich sehr langsam und sparsam in verdünnter Salz- und Schwefel-Säure, leichter in concentrirter, und ganz vollständig in kochendem Vitriolöl, Arfvedson. Das durch Verbrennen des Metalls erhaltene Oxydoxydul löst sich leicht in Säuren. Lecanu. Das Oxydulhydrat löst sich sehr leicht; nur dann schwierig, wenn es durch mehrstündiges Erhitzen in der Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, dichter geworden ist. Arfvedson. In der erhaltenen gelbgrünen Lösung ist ein Gemisch von Oxydulsalz und Oxydsalz anzunehmen; so fällt aus der Lösung des grünen Oxyds in Schwefelsäure Weingeist schwefelsaures Oxydul, während schwefelsaures Oxyd mit rein gelber Farbe gelöst bleibt, und eben so verhalt sich die concentrirte salzsaure Lösung bei Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist. Berzelius. Die Uranoxydulsalze haben eine grüne Farbe und einen herben Geschmack. Sie verwandeln sich durch Aussetzen an die Luft und durch Salpetersäure, schon in der Kälte, in Oxydsalze. Sie werden durch reine Alkalien graugrün oder braun gefällt; durch kohlensaure Alkalien schmutzig hellgrün, in ihrem Ueberschuss wieder mit grüner Farbe löslich; durch phosphorsaures Natron schmutzig grünweiſs; durch Hydrothion-Alkalien

schwarz; durch Kleesäure, auch bei grofsem Säureüberschuss, hellgelbgrün; durch Einfach-Cyaneisen-Kalium braunroth; und durch Galläpfeltinctur nach BERZELIUS rothbraun. Hydrothion wirkt nicht ein.

E. *Uranoxyd.* U^2O^3.

Das Metall, und seine niederen Oxyde lösen sich in Salpetersäure leicht und unter Stickoxydentwicklung zu salpetersaurem Uranoxyd. — Das Uranoxydul zersetzt wässriges salpetersaures Silberoxyd ohne alle Gasentwicklung in metallisches Silber und salpetersaures Uranoxyd. EBELMEN. — Das Hydrat des Oxyduls oder Oxydoxyduls, in feuchtem Zustande der Luft dargeboten, geht blofs in dem Fall in Uranoxyd über, wenn etwas Alkali zugegen ist, mit welchem sich dann das Uranoxyd vereinigt. PELIGOT.

Darstellung. 1. Man erhitzt das Uranoxyd-Hydrat höchstens bis auf 300°. EBELMEN. Der Rückstand hält noch Wasser. MALAGUTI. s. *Uranoxydhydrat.* — 2. Man erhält kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak längere Zeit bei 300°, bis alles Ammoniak nebst der Kohlensäure ausgetrieben ist. EBELMEN.

Ziegelroth. EBELMEN.

Berechnung nach PELIGOT.			Oder:			ARFVEDSON.	SCHÖNBERG.
2 U	120	83,33	2 UO	136	94,44	94,73	91,3
3 O	24	16,67	O	8	5,56	5,27	8,7
U^2O^3	144	100,00		144	100,00	100,00	100,0

$U^2O^3 = 2 . 802,49 + 3 . 100 = 1904,98$. BERZELIUS.

Früher wurde UO oder vielmehr 3 UO als metallisches Uran betrachtet, U^3O^4 als das Oxydul, welches 1 At. Sauerstoff halte, und U^2O^3 (wie auch jetzt) als die Verbindung von 2 At. Metall mit 3 Sauerstoff. Diese Oxydationsstufen werden jetzt durch folgende Formeln ausgedrückt: Ehemaliges Metall, oder jetziges Oxydul = UO; ehemaliges Oxydul, jetziges Oxyd-Oxydul = U^3O^4; Uranoxyd = U^2O^3. Nimmt man in jeder dieser Formeln 3U an, und zieht man von ihnen U^3O^3 ab, worunter das ehemalige Metall zu verstehen ist, so bleiben folgende Sauerstoffverhältnisse des ehemaligen Oxyduls zum Oxyd:

	Ehemaliges Metall.	Ehemaliges Oxydul.	Oxyd.
	U^3O^3	U^3O^4	$U^3O^{4\frac{1}{2}}$
$- U^3O^3 =$	o	— O	$O^{1\frac{1}{2}}$

Hieraus erklärt es sich 1) warum sowohl im ehemaligen, als im jetzigen Oxydul sich der Sauerstoff zu dem im ehemaligen oder jetzigen Oxyd = 2 : 3 verhält; und 2) warum das jetzige Atomgewicht des Uranoxyduls und Oxyds $\frac{1}{3}$ von dem früheren beträgt. Nach ARFVEDSON und BERZELIUS wurde das Atomgewicht des ehemaligen Uranmetalls = 217 gesetzt; dieses ist jetzt als U^3O^3 zu betrachten; zieht man hiervon 3 At. O = 24 ab, so erhält man das Atomgewicht von 3 At. U = 193; hiernach ist 1 At. U = 64,3; aber zufolge der Untersuchungen von PELIGOT, RAMMELSBERG, EBELMEN und WERTHEIM ist dasselbe auf 60 herabzusetzen.

Zersetzungen. Durch Glühen für sich in Sauerstoffgas und grünes Oxydoxydul. EBELMEN.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Uranoxydhydrat.* — Findet sich natürlich als *Uranocher*, als eine citronengelbe, zerreibliche Materie, die beim Glühen unter Verlust von Wasser und Sauerstoffgas zu grünem Oxydoxydul wird. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 374). — 1. Man setzt die wässrige Lösung des kleesauren Uranoxyds so lange dem Sonnenlichte aus, bis der zuerst entstandene braune Niederschlag von Uranoxydoxydulhydrat gelb geworden, und alle Kleesäure zu Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt ist, wäscht den Niederschlag aus und trocknet ihn an der Luft. EBELMEN. — 2. Man dampft die Lösung des salpetersauren Uranoxyds in absolutem Weingeist bei mäfsiger, den Siedpunct nicht erreichender Wärme ab, bis bei einer gewissen Concentration sich unter Aufbrausen Salpeternaphtha entwickelt; zieht aus der zurückbleibenden pomeranzengelben schwammigen Masse durch Wasser das unzersetzt gebliebene salpetersaure Uranoxyd aus, und wäscht das bleibende Hydrat anhaltend mit kochendem Wasser. MALAGUTI (*Compt. rend.* 16, 851).

Nach dem Trocknen an der Luft citronengelb, nach dem Trocknen im Vacuum mit einem Stich ins Pomeranzengelbe; luftbeständig; zieht keine Kohlensäure an: lässt bei 300° trocknes Oxyd, beim Glühen grünes Oxydoxydul. EBELMEN. — Citronengelb bei 15°, von 5,926 spec. Gew. Verliert bei 400° blofs ⅓ seines Wassers, bei höherer Temperatur alles (völlig säurefrei); jedoch dann immer zugleich neben Sauerstoffgas, und lässt ein braunes Gemenge von olivengrünem und schwarzem Oxydoxydul. MALAGUTI.

	a.		EBELMEN.	MALAGUTI.		b.		EBELMEN.
U^2O^3	144	94,12	93,75	93,89	U^2O^3	144	88,89	88,35
HO	9	5,88	6,25	6,11	2HO	18	11,11	11,65
U^2O^3,HO	153	100,00	100,00	100,00	U^2O^3,2HO	162	100,00	100,00

a ist Hydrat, bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, oder bei 100° an der Luft getrocknet; — b ist Hydrat, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

b. Mit Säuren zu *Uranoxydsalzen.* Man erhält sie durch Oxydation der Uranoxydulsalze und der Uranoxydoxydulsalze mittelst der Salpetersäure oder Luft, und unreiner durch Auflösen der Uranoxyd-Alkalien in Säuren. Die meisten halten auf 1 At. U^2O^3 1 At. Säure. Dieses spricht nach PELIGOT für die Annahme, dass 2UO oder U^2O^2 als ein zusammengesetztes Metall, Uranyl, und das Uranoxyd U^2O^3 vielmehr als Uranyloxyd (U^2O^2) + O zu betrachten ist; denn andere Basen, welche 3 At. Sauerstoff halten, wie Al^2O^3, Cr^2O^3, Fe^2O^3 brauchen 3 At. Säure, um ein normales Salz zu bilden. — Aber nach BERZELIUS gibt es aufser U^2O^3,SO^3, auch $U^2O^3,2SO^3$ und $U^2O^3,3SO^3$; und aufser U^2O^3,NO^5 auch $U^2O^3,3NO^5$; da die Salpetersäure keine saure Salze bildet, so ist das letztere als das normale, und das erstere, so wie die übrigen Salze, welche auf 1 At. Oxyd blofs 1 At. Säure halten, ihrer Löslichkeit und sauren Reaction ungeachtet, als basisches zu betrachten. — Die Uranoxydsalze haben eine gelbe Farbe; sind meistens in Wasser auflöslich und schmecken alsdann sehr herb, ohne metallischen Beigeschmack. Sie röthen meistens Lackmus.

Das schwefelsaure und salpetersaure Uranoxyd bräunt, auch bei überschüssiger Säure, Curcuma. Bucholz. Sie verlieren in der Glühhitze ihre Säure, wofern diese flüchtig ist. Sie werden zu Uranoxydulsalzen reducirt durch Hydrothion, Berzelius; durch Niederschwefelsäure, Persoz; durch Weingeist oder Aether im Sonnenlichte, Bucholz. — Das mit Salzsäure übersättigte salzsaure Uranoxyd wird durch Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt oder Kupfer (unter Bildung von Halbchlorkupfer) in salzsaures Oxydul verwandelt; bei längerem Einwirken des Zinks entsteht eine grüne oder braune schleimige Masse, welche eine Verbindung des Zinkoxyds mit Uranoxydul zu sein scheint; aus einfach salzsaurem oder salpetersaurem Uranoxyd scheidet das Zink blofs etwas Uranoxyd ab, welches durch Einhüllen des Zinks die weitere Wirkung hindert. Fischer (*Pogg.* 9, 265; 16, 126). Sie werden gefällt: durch reines Ammoniak, Kali oder Natron pomeranzengelb (Uranoxyd-Alkali), im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich; — durch kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron blassgelb, im Ueberschuss derselben wieder löslich (weniger im einfach-, als im 2fach-kohlensauren Kali und anderthalb kohlensauren Ammoniak, welche letztere Lösung beim Kochen wieder einen Niederschlag gibt); — durch kohlensauren Kalk, Fuchs; — durch phosphorsaures Natron, wofern die Säure der Uranlösung nicht zu sehr vorherrscht, gelbweifs (phosphorsaures Uranoxyd); — durch Hydrothionalkalien braunschwarz (Schwefeluran, welches sich langsam vollständig niedersetzt, daher die Flüssigkeit einige Zeit schwarz erscheint); — durch Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak als gelbes, körniges schwefligsaures Uranoxyd; — durch Kleesäure und kleesaure Alkalien gelb (kleesaures Uranoxyd); — durch bernsteinsaure Alkalien gelb, bei höchstens 1000facher Verdünnung; — durch Galläpfeltinctur schokoladebraun; — durch Einfach-Cyaneisenkalium lebhaft braunroth. Klaproth, Berzelius. — Vor dem Löthrohr mit Flüssen zeigen sie das Verhalten des Uranoxyds. — Die Uranoxydsalze bilden mit den Salzen der Alkalien mehrere gelbe Doppelsalze, in welchen sie ihre Säure durch Erhitzen minder leicht verlieren.

c. Mit elektropositivern Salzbasen zu Verbindungen, die man *uransaure Salze* nennen kann. Die Verbindungen des Uranoxyds mit sämmtlichen Alkalien fallen nieder, wenn man ein Uranoxydsalz durch eines derselben fällt; die mit Baryt, Kalk, Bittererde und verschiedenen schweren Metalloxyden, wenn man das mit den Salzen der genannten Salzbasen gemischte Uranoxydsalz durch Ammoniak fällt, nur dass sich zugleich mehr oder weniger Uranoxyd-Ammoniak dem Niederschlage beimischt. Die uransauren Salze sind meistens gelb, und nach dem Glühen pomeranzengelb. In ihnen bleibt, wenn die Basis feuerbeständig ist, das Uranoxyd in der Roth-

glühhitze unzersetzt; doch wird es in der Weifsglühhitze meistens zu Oxydoxydul reducirt. Wasserstoffgas reducirt in der Glühhitze das Uranoxyd zu Metall [Oxydul], und meistens auch das andere Metalloxyd (mit Ausnahme der Alkalien); immer aber ist die mit Wasserstoffgas geglühte Masse bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündlich. Arfvedson.

Uran und Kohlenstoff.

A. *Kohlensaures Uranoxydoxydul.* — Schwefelsaures Uranoxydoxydul gibt mit nicht überschüssigem kohlensauren Ammoniak einen hellgrünen Niederschlag. Arfvedson.

B. *Kohlensaures Uranoxyd.* — Bleibt bei gelindem Erhitzen des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks als lebhaft pomeranzengelbes Pulver zurück. Lecanu, Peligot. vgl. jedoch Ebelmen (II, 616). — Der aus salpetersaurem Uranoxyd mit kohlensaurem Kali erhaltene citronengelbe Niederschlag, mit kaltem Wasser gewaschen, und an der Luft getrocknet, hält Kali 3,66, Kohlensäure 3,87, Uranoxyd 81,98, Wasser 10,49 und ist wohl nur ein loses Gemisch von Uranoxyd und einfach kohlensaurem Kali. Ebelmen. vgl. ferner Berzelius (II, 616, h, 2). — Nach Brande löst sich [unreines] Uranoxydhydrat in wässriger Kohlensäure, und fällt beim Erhitzen wieder nieder, fast frei von Kohlensäure.

Uran und Boron.

Der graugrüne Niederschlag, welchen Borax mit salzsaurem Uranoxydul gibt, besteht fast blofs aus Oxydulhydrat; er schwärzt sich schnell, und wird nach längerer Zeit an der Luft gelb. Rammelsberg.

Boraxsaures Uranoxyd. — Durch Fällen eines Uranoxydsalzes mit Borax. Blassgelb, sehr wenig in Wasser löslich. Richter.

Uran und Phosphor.

A. *Phosphorsaures Uranoxydul.* — *Halb.* — Ueberschüssiges halb phosphorsaures Natron fällt das salzsaure Uranoxydul vollständig. Der gelatinose grüne Niederschlag tritt an Kali alle oder fast alle Phosphorsäure ab, an Ammoniak keine. Er löst sich selbst im frisch gefällten Zustande blofs in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasserzusatz wieder gefällt. — Pyrophosphorsaures Natron gibt denselben Niederschlag, der beim Glühen 12,65 Proc. Wasser verliert. Rammelsberg.

Ueber Vitriolöl getrocknet.			Rammelsberg.
2 UO	136	58,02	59,62
cPO^5	71,4	30,47	
3 HO	27	11,51	11,43
$2 UO,HO,cPO^5+2Aq$	234,4	100,00	

B. *Phosphorsaures Uranoxyd.* — a. *Halb?* — Phosphorsäure fällt aus essigsaurem Uranoxyd, und Ammoniak fällt aus saurem phosphorsauren Uranoxyd gelbweifse, kaum in Wasser, aber leicht in kohlensaurem Ammoniak lösliche

und daraus beim Abdampfen niederfallende Flocken. Laugier (*Ann. Chim. Phys.* 24, 239).

Ungefähre Berechnung.			Laugier.
2 U^2O^3	288	64,09	61,0
PO^5	71,4	15,89	16,6
10HO	90	20,02	22,0
$2U^2O^3,PO^5+10Aq$	449,4	100,00	99,6

b. *Saures.* — Durch Auflösen von a oder von kohlensaurem Uranoxyd in überschüssiger Phosphorsäure. Nicht krystallisirbar, klebrig, an der Luft feucht werdend. Richter.

Uran und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefeluran.* — Metallisches Uran verbindet sich mit Schwefel bei der Siedhitze desselben unter Feuerentwicklung. Peligot. — Man leitet über, in einer Porcellanröhre glühendes, Uranoxydoxydul Schwefelkohlenstoffdampf. H. Rose (*Gilb.* 73, 139). Hydrothiongas erzeugt mit glühendem Uranoxydoxydul blofs Uranoxydul, dem sehr wenig Schwefeluran beigemengt ist, Arfvedson; beim Glühen von Uranoxydul oder Uranoxydoxydul mit Schwefel entweicht nach Lecanu fast aller, nach Ebelmen aller Schwefel, schwarzes Oxydul lassend.

Gelbschwarz; gibt beim Reiben einen schwarzen, metallischen Strich. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit Schwefelflamme zu Oxydoxydul. Rose. Wird wenig von Salzsäure angegriffen, dagegen von Salpetersäure schon in der Kälte, unter Abscheidung von Schwefel, gelöst. Berzelius.

Salzsaures Uranoxydul, in überschüssiges Zweifach-Hydrothion-Ammoniak getröpfelt, gibt unter Hydrothionentwicklung einen schwärzlichen Niederschlag, der beim Waschen oberflächlich grau wird, und sich wie ein Gemenge von Uranoxydulhydrat und Schwefel verhält. Rammelsberg.

Der schwarze Niederschlag, welchen Hydrothionalkalien mit Uranoxydoxydulsalzen machen, ist entweder trocknes oder gewässertes *Vierdrittelschwefeluran.* — Der durch Hydrothionalkalien in Uranoxydsalzen erzeugte, dunkelbraune Niederschlag ist entweder trocknes oder gewässertes *Anderthalbschwefeluran.* — Derselbe löst sich nach Berzelius im Ueberschuss von Hydrothionalkali, mit dunkelbrauner Farbe; auch in Wasser, mit welchem er ausgewaschen wird, löst er sich ein wenig, mit brauner Farbe, auf. Er oxydirt sich, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, und ist bald ein blofses Gemenge von Schwefel und Uranoxydoxydulhydrat (das sich durch Salzsäure ausziehen lässt; ist bei diesem Aussetzen an die Luft noch etwas von der Flüssigkeit damit in Berührung, welche Hydrothionalkali hält, so erzeugt sich eine pomeranzengelbe Materie, welche Berzelius als eine Verbindung von Schwefeluran und Uranoxyd [oder Uranoxyd-Alkali?] betrachtet. Dieselbe Materie erhält man, wenn man durch in Wasser vertheiltes Uranoxyd-Alkali so lange Hydrothiongas leitet, bis es pomeranzengelb wird (bei zu viel Hydrothion würde zu viel braunschwarzes Schwefeluran entstehen). Die Materie löst sich in Salzsäure mit grüner Farbe, unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Schwefel. Berzelius — Das durch Hydrothionalkalien gefällte Schwefeluran löst sich in wässriger schwefliger Säure; die gelbe Lösung lässt beim Kochen das meiste Uran fallen. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 50, 369).

Unterschwefligsaures Natron im Ueberschuss gibt mit salzsaurem Uranoxydul unter Freiwerden von schwefliger Säure ein graugrünes Gemenge von basisch-schwefligsaurem Uranoxydul und Schwefel. RAMMELSBERG.

B. *Schwefligsaures Uranoxydul.* — *Halb.* — Einfach schwefligsaures Natron gibt mit salzsaurem Uranoxydul unter Freiwerden schwefliger Säure einen graugrünen Niederschlag. Das Filtrat hält, wenn das schwefligsaure Natron vorwaltet, noch etwas von diesem Salze mit grüner Farbe gelöst, welches bei längerem Stehen und Entweichen der schwefligen Säure niederfällt. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser und schweflige Säure, und lässt Oxydul, oder, bei Luftzutritt, Oxydoxydul. Es löst sich leicht in Säuren. RAMMELSBERG.

Ueber Vitriolöl getrocknet.			RAMMELSBERG.
2 UO	136	73,12	72,03
SO^2	32	17,20	16,60
2 HO	18	9,68	
2 UO,SO^2 + 2 Aq	186	100,00	

C. *Schwefligsaures Uranoxyd.* — Fällt beim Kochen der Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak in wässriger schwefliger Säure, oder eines Uranoxydsalzes mit schwefligsaurem Ammoniak als gelbes körniges Pulver nieder. BERTHIER.

D. *Schwefelsaures Uranoxydul.* — a. *Halb.* — 1. Bleibt beim Behandeln des einfachsauren Salzes mit viel Wasser ungelöst zurück. PELIGOT. — 2. Die Lösung des einfachschwefelsauren Uranoxyds in schwachem Weingeist setzt das Salz im Sonnenlichte unter völliger Entfärbung und Entwicklung eines Geruchs nach Aldehyd ab. EBELMEN. — 3. Man kocht die wässrige Lösung des einfachsauren Salzes mit grünem Oxydoxydul und giefst die Flüssigkeit noch heifs vom erzeugten Salz a ab, weil es sich beim Erkalten wieder löst. EBELMEN. — 4. Bei behutsamem Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des einfachsauren Salzes fällt Salz a nieder. RAMMELSBERG. — Das Salz wird auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. — Hellgrünes Pulver, bisweilen seidenglänzend. PELIGOT, EBELMEN. — Grössere Mengen von Wasser, besonders von kochendem, entziehen dem Salze, dasselbe schwarz färbend, immer mehr Schwefelsäure, frei von Uran. EBELMEN.

Im Vacuum mit Vitriolöl getrocknet.			EBELMEN.	RAMMELSBERG.
2 UO	136	70,10	71,53	68,31
SO^3	40	20,62	19,17	19,99
2 HO	18	9,28	9,30	
2 UO,SO^3 + 2Aq	194	100,00	100,00	

EBELMEN fand zu viel Basis und zu wenig Säure, weil nach ihm das Salz schon während des Auswaschens zum Theil zersetzt wurde. — Das von RAMMELSBERG untersuchte Salz verliert bei 220° 9,77 Proc. Wasser. RAMMELSBERG nimmt darin 3 At. Wasser an.

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich als *Uranvitriol* — 1. Man löst Uranoxydul in kochendem Vitriolöl. RAMMELSBERG. — Man kann auch das grüne Uranoxydoxydul in überschüssigem erhitzten Vitriolöl lösen, die Lösung mit Wasser verdünnen und im Vacuum verdunsten lassen; das schwefelsaure Oxydul schiefst an, wenn die Säure in grofsem Ueberschusse vorhanden ist, und das Oxydsalz bleibt gelöst. Noch leichter erhält man Krystalle, wenn man die Lösung des Oxydoxyduls in überschüssigem Vitriolöl, mit Wasser und wenig Weingeist versetzt, in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte darbietet. Der Weingeist verwandelt unter Aldehydbildung das vorhandene Oxydsalz in Oxydulsalz, welches an den Wandungen anschiefst. Man giefst die Flüssigkeit ab, (welche beim Abdampfen und Erkalten noch mehr Krystalle liefert) und trocknet die Krystalle auf Fliefspapier an der Luft. EBELMEN. — 2. Die concentrirte wässrige Lösung des Einfachchlorurans, mit Schwefelsäure versetzt, gesteht durch Krystallisation von schwefelsaurem Oxydul; beim Erhitzen entweicht die Salzsäure und es bleibt eine grünliche Gallerte; man bringt diese fast völlig zur Trockne, löst in Wasser und lässt krystallisiren. PELIGOT.

α. Zweifach gewässert. — Grüne, luftbeständige Krystalle. EBELMEN.

β. Vierfach gewässert. — Grüne, luftbeständige Säulen. PELIGOT. 2 u. 2gliedriges Krystallsystem. Flächen u, m, t und a, d. h. gerade rhombische Säule, durch Abstumpfung der Seitenkanten in eine 8seitige verwandelt, wobei die Abstumpfungsfläche m der stumpfen Seitenkante vorherrscht; mit den 4 auf u gesetzten Flächen a eines stumpfen Rhombenoktaeders zugespitzt; die stumpfen Kanten desselben sind durch 2 auf m gesetzte Flächen abgestumpft; die stumpferen betragen 167° 14′ (166° 30′ PREVOSTAYE); u′ : u = 118° 38′. RAMMELSBERG. — vgl. PREVOSTAYE's (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 48) ausführlichere Beschreibung.

Das Salz lässt beim Glühen schwarzes Oxydoxydul. Es verwandelt sich bei [gelinderem?] Glühen an der Luft, unter Entwicklung von Schwefelsäuredampf in schwefelsaures Uranoxyd. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, lässt es Uranoxydul, frei von Schwefel. EBELMEN. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen ihr Wasser langsam, und halten bei 200° noch $1/6$ desselben zurück; bei 230° verlieren sie 21.34 und nahe bei der Glühhitze den Rest des Wassers nebst etwas Schwefelsäure, so dass der Gewichtsverlust 26.35 Proc. beträgt; der gelbe Rückstand lässt nach anhaltendem Glühen schwarzgrünes Uranoxydoxydul. RAMMELSBERG. — Wasser zersetzt die Krystalle in zurückbleibendes halbsaures Salz und in eine grüne saure Lösung. PELIGOT. Diese Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Bildung von schwefelsaurem Uranoxyd schnell gelb, unter Wiederauflösung des ausgeschiedenen halbschwefelsauren Oxyduls. EBELMEN. In verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure lösen sich die Krystalle leicht und vollständig, EBELMEN; beträgt jedoch der Ueberschuss der Säuren nur wenig, so trübt sich die Lösung beim Erhitzen. RAMMELSBERG. — Wenig Ammo-

niak fällt aus der wässrigen Lösung halbsaures Salz; mehr Ammoniak fällt Oxydulhydrat. Rammelsberg. — Concentrirte Schwefel- oder Salz-Säure lösen sehr wenig Salz und schlagen es daher aus der wässrigen Lösung krystallisch nieder. Ebelmen, Rammelsberg.

		α.	Ebelmen.				β.	Peligot.		Rammelsb.
UO	68	53,97	53,02		UO	68	47,22	46,3	46,19	
SO^3	40	31,74	31,85		SO^3	40	27,78	29,7	27,91	
2 HO	18	14,29	15,13		4 HO	36	25,00	24,0		
UO,SO^3+2Aq	126	100,00	100,00		+4 Aq	144	100,00	100,0		

Vielleicht hatte Ebelmen seine Krystalle aus einer Säure-reicheren Flüssigkeit anschiefsen lassen, daher sie weniger Wasser aufnahmen. Bei späteren Analysen fand Rammelsberg blofs 44,98 bis 45,81 Oxydul. Sämmtliche Analysen geben einen kleinen Mangel an Oxydul und Ueberschuss an Säure, weil sie aus einer sauren Flüssigkeit erhalten waren.

E. *Schwefelsaures Uranoxyd-Oxydul.* — Durch Auflösen des grünen Oxydoxyduls in erwärmtem Vitriolöl und Verjagen der überschüssigen Säure im Platintiegel erhält man eine blassgrüne Masse, als $U^3O^4, 2SO^3$, oder als $UO,SO^3 + U^2O^3,SO^3$ zu betrachten. — Dieselbe entwickelt beim Glühen schweflige Säure und lässt blassgelbes schwefelsaures Uranoxyd. $2(U^3O^4,2SO^3) = 3(U^2O^3,SO^3)+SO^2$. — Sie löst sich in Wasser mit grüner Farbe, und setzt beim Kochen schwefelsaures Oxydul ab, welches sich beim Erkalten wieder löst. Ebelmen. Auch Weingeist fällt aus der Lösung schwefelsaures Oxydul, während schwefelsaures Oxyd gelöst bleibt. Berzelius.

Die blassgrüne Masse.			Ebelmen.	Oder:		
U^3O^4	212	72,6	72	UO,SO^3	108	36,98
$2 SO^3$	80	27,4	28	U^2O^3,SO^3	184	63,02
$UO,SO^3+U^2O^3,SO^3$	292	100,0	100		292	100,00

F. *Schwefelsaures Uranoxyd.* — a. *Basisch.* — Findet sich nach Berzelius natürlich als ein gelbes Pulver.

b. *Einfach.* — 1. Man oxydirt die Lösung des Uranoxydoxyduls in erhitztem Vitriolöl nach dem Zusatz von Wasser durch Salpetersäure. Arfvedson. — 2. Man dampft wässriges salpetersaures Uranoxyd mit Schwefelsäure zur Trockne ab, verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen, löst den Rückstand in Wasser, dampft die Lösung zur Syrupdicke ab, und überlässt sie zum Krystallisiren längere Zeit sich selbst. Ebelmen. Die Krystallisation erfolgt schwierig. — Kleine citronengelbe Säulen, Bucholz; bald gelbe, bald grüne Krystalle, auch bei völliger Sättigung mit Oxyd Lackmus röthend, Lecanu.

			Bucholz.	Ebelmen.
U^2O^3	144	68,25	70	66,74
SO^3	40	18,96	18	18,60
3 HO	27	12,79	12	14,66
U^2O^3,SO^3+3Aq	211	100,00	100	100,00

Ebelmen nimmt nicht 3, sondern 3½ At. Wasser in den Krystallen an; sie verlieren nach ihm bei längerem Aussetzen an die Luft ½ At. Wasser; es konnte jedoch dem von ihm untersuchten Salze noch etwas von

der syrupartigen Mutterlauge anhängen, welche dann noch zu krystallischem Salze austrocknete.

Die Krystalle behalten bei 100° blofs noch 1 At. Wasser zurück, welches bei 150° zu entweichen anfängt und bei 300° vollständig fortgeht; der Rückstand zieht dann an der Luft 3 At. Wasser an. Ebelmen. Beim Glühen lassen die Krystalle 64 Proc. Oxydoxydul, etwas Schwefelsäure haltend. Bucholz. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, liefert das Salz Wasser und schweflige Säure, dann Hydrothion und Schwefel, während Uranoxydul, frei von Schwefel, bleibt. Ebelmen. Die weingeistige Lösung des Salzes setzt im Sonnenlichte sämmtliches Uran als schwefelsaures Uranoxydul ab. Bucholz, Ebelmen. — 1 Th. Salz löst sich in 0,6 Th. kaltem Wasser zu einem dünnen Syrup, in 0,45 Th. kochendem Wasser, in 25 Th. kaltem und in 20 Th. kochendem absoluten Weingeist, Bucholz; es löst sich in 0,47 Th. Wasser von 21°, und in 0,28 Th. kochendem, Ebelmen.

c. *Zweifach.* — $U^2O^3,2SO^3$. — Schiefst aus einer Lösung des einfach-sauren Salzes in verdünnter Schwefelsäure in, dem Wawellit ähnlichen, Krystallen an. Berzelius.

d. *Dreifach.* — $U^2O^3,3SO^3$. — Krystallisirt aus der Lösung des Salzes b oder c in Vitriolöl. Berzelius.

G. Hydrothiocarbonsaurer Kalk gibt mit Uranoxydsalzen eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche allmälig trübe wird und einen blassgraubraunen Niederschlag absetzt, welcher *Schwefelkohlenstoff-Anderthalbschwefeluran* zu sein scheint; jedoch bleibt die Flüssigkeit gelb. Berzelius.

Uran und Selen.

Selenigsaures Uranoxyd. — a. *Einfach?* — Citronengelbes Pulver, welches in der Hitze, unter Verlust von seleniger Säure und Sauerstoffgas, zu grünem Oxydoxydul wird.

b. *Saures?* — Durch Auflösen von a in wässriger seleniger Säure. Nach unvollkommenem Trocknen durchsichtig, firnissartig, nach vollkommenem weifs, undurchsichtig, krystallisch. In Wasser löslich. Berzelius.

Uran und Iod.

A. *Einfach-Ioduran* und *Hydriod-Uranoxydul.* — Das Uranoxydulhydrat gibt mit wässrigem Hydriod eine dunkelgrüne Lösung, welche freies Hydriod enthält, und bei freiwilligem Verdunsten unter Entwicklung von etwas Iod und brauner Färbung eine schwarze Krystallmasse lässt, etwas Anderthalb-Ioduran haltend, leicht, mit braunrother Farbe in Wasser löslich. Rammelsberg.

B. *Iodsaures Uranoxydul.* — Iodsaures Natron gibt mit salzsaurem Uranoxydul einen hellgrünen Niederschlag,

in einem Ueberschuss des letztern Salzes löslich. Der Niederschlag, unter der Flüssigkeit verweilend, wird nach einiger Zeit zu weifsem iodsauren Uranoxyd, von dem ein Theil nebst freiem Iod in die Flüssigkeit übergeht, unter gelber Farbung derselben. RAMMELSBERG.

C. *Iodsaures Uranoxyd.* — Iodsäure und iodsaures Kali gibt mit salpetersaurem Uranoxyd einen weifsen Niederschlag; in viel Wasser löslich. PLEISCHL. Das nach dem Trocknen gelbweifse Salz entwickelt sein Krystallwasser zum Theil erst bei der Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, entwickelt dann Iod und Sauerstoffgas und lässt Oxydoxydul. Es tritt an Kali seine Saure ab; es löst sich etwas schwierig in Salpetersäure. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
U^2O^3	144	40,56	40,13
JO^5	166	46,76	
5HO	45	12,68	
U^2O^3,JO^5+5Aq	355	100,00	

Ueberiodsaures Kali gibt mit salzsaurem Uranoxydul einen graugrünen Niederschlag von *überiodsaurem Uranoxydul,* das sich nach einiger Zeit in gelbweifses *überiodsaures Uranoxyd* verwandelt, und sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in ihr löst. RAMMELSBERG.

Uran und Brom.

A. *Einfach-Bromuran.* — *Gewässert,* oder *Hydrobrom-Uranoxydul.* — Die dunkelgrüne Lösung des Uranoxydulhydrats in wässrigem Hydrobrom liefert, über Vitriolöl verdunstet, undeutliche dunkelgrüne Krystalle, und trocknet zu einer sehr zerfliefslichen Salzmasse ein. Die wässrige Lösung entwickelt beim Erhitzen Hydrobrom, und setzt ein zartes schwarzes Pulver ab, wohl von Uranoxydul. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
U	60	34,40	34,43
Br	78,4	44,96	
4HO	36	20,64	
UBr,4Aq	174,4	100,00	

B. *Brom-Uranoxydul* und *Einfach-Hydrobrom-Uranoxyd.* — 2UO,Br und U^2O^3,HBr. — Durch Kochen von Uranoxydul mit Brom und Wasser oder durch Auflösen des Uranoxyds in wässrigem Hydrobrom erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen gelb wird und gelbe platte Nadeln liefert, von sehr styptischem Geschmack. Sie färben sich, in der Hitze getrocknet, pomeranzengelb, entwickeln hierauf Hydrobrom, dann beim Glühen Brom und lassen Uranoxyd [Oxydoxydul]. Sie zerfliefsen an der Luft; Ammoniak fällt aus ihrer Lösung Uranoxyd. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 387).

Das grüne Gemisch von salzsaurem Uranoxydul und bromsaurem Kali wird sogleich gelb durch Bildung von Anderthalbbromuranoxydul und Freiwerden von Brom. RAMMELSBERG.

B. *Bromsaures Uranoxyd.* — Fällt man einfach-schwefelsaures Uranoxyd durch bromsauren Baryt im richtigen Verhältnisse, und lässt das gelbe Filtrat unter der Glocke neben Vitriolöl verdunsten, so bleibt ein klarer, nicht krystallisirender Syrup, welcher im Wasserbade viel Brom entwickelt und zuletzt erstarrt. Die Masse löst sich bis auf wenig braunes Pulver in Wasser; die Lösung, noch einigemal verdunstet und gelöst, bis sich der Rückstand klar löst, liefert durch Verdunsten der Lösung und Trocknen des Rückstandes unter der Glocke über Vitriolöl ein gelbes pulveriges Salz. Dieses gibt, bei abgehaltener Luft erhitzt, Wasser, Sauerstoffgas und Bromdampf und einen gelben Rückstand, welcher Bromuran [Halbbrom-Uranoxydul?] hält, und beim Glühen an der Luft Oxydoxydul lässt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 77).

Das gelbe Salz,	ungefähre Berechnung.		RAMMELSBERG.
$4U^2O^5$	576	53,57	53,77
$3BrO^5$	355,2	33,03	32,23
16HO	144	13,40	14,00
	1075,2	100,00	100,00

Uran und Chlor.

A. *Dreiviertel-Chloruran.* — Man leitet über, in einer Röhre fast bis zum Verdampfen erhitztes Einfachchloruran so lange trocknes Wasserstoffgas, als sich Salzsäure bildet. $4UCl + H = U^4Cl^3 + HCl$. — Dunkelbraune, grobfaserige, wenig flüchtige Masse. — Löst sich sehr leicht in Wasser. Die purpurne Lösung verwandelt sich in einigen Augenblicken unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Abscheidung eines rothen Pulvers, welches wohl ein Oxyd des Urans ist, in die grüne Lösung des Einfachchlorurans. PELIGOT. Das Verhältniss der so eben bereiteten wässerigen Lösung gegen Ammoniak s. bei den Suboxyden des Urans (II, 592, unten). — Nach RAMMELSBERG erhält man dasselbe Chloruran beim Glühen des Einfachchlorurans in Ammoniakgas.

			PELIGOT.
4U	240	69,33	69,1
3Cl	106,2	30,67	30,6
U^4Cl^3	346,2	100,00	99,7

B. *Einfach-Chloruran.* — Trocknes salzsaures Gas wirkt nicht auf glühendes Oxydul. — Das Uran verbrennt im Chlorgas mit lebhaftem Feuer zu Einfach-Chloruran. — Man leitet trocknes Chlorgas über ein inniges Gemenge von Kohle und irgend einem Oxyde des Urans, welches in einer strengflüssigen Glasröhre zuerst gelinde erhitzt wird, um im schwächern Strom des Chlorgases die Feuchtigkeit zu entfernen, hierauf im stärkern Strom heftig und anhaltend. Das

sich in Gesellschaft von kohlensaurem und Chlor-Gas in rothen Dämpfen verflüchtigende Chloruran verdichtet sich in der Röhre nahe an ihrem erhitzten Theil. Man schmelzt die Röhre zwischen Chloruran und Kohle ab, und am andern Ende ebenfalls zu. PELIGOT. Man nehme auf 1 Th. Uranoxydoxydul höchstens 1/4 Th. Kohle; das sich gröfstentheils am Orte des Gemenges absetzende Chloruran ist dann mit weniger Kohle gemengt. Da, wo das Chlor zum Gemenge tritt, bilden sich lange Nadeln von Chlor-Uranoxydul. RAMMELSBERG. — Dunkelgrüne, metallglänzende regelmäfsige Oktaeder, in der Glühhitze in rothen Dämpfen zu verflüchtigen und zu sublimiren. PELIGOT.

			PELIGOT, im Mittel.	RAMMELSBERG.
U	60	62,89	61,14	
Cl	35,4	37,11	37,86	35,983
UCl	95,4	100,00	99,00	

PELIGOT erhielt bei 6 Analysen im Mittel 71,333 Proc. Uranoxydoxydul; dieses, als U^4O^5 genommen, gibt 280 : 240 = 71,333 : 61,14; also 61,14 Uran, und nicht, wie PELIGOT berechnet, 62,9.

Wassriges Einfachchloruran oder *einfach-salzsaures Uranoxydul.* — 1. Das Einfachchloruran verbreitet an der Luft Nebel von Salzsäure, noch stärker bei Zusatz von Wasser, wegen der Wärmeentwicklung, und löst sich sehr leicht in Wasser. PELIGOT. Es löst sich in Wasser unter Zischen. RAMMELSBERG. Die dunkel smaragdgrüne Lösung verliert beim Abdampfen viel Salzsäure, und lässt einen amorphen Rückstand, völlig in Wasser löslich, der sich bei stärkerem Glühen an der Luft in Uranoxydoxydul verwandelt. Auch beim Verdunsten im Vacuum lässt die Lösung eine nicht krystallische, grüne, harzähnliche, zerfliefsliche Masse, vom Einfachchloruran verschieden. PELIGOT. — Die grüne Lösung des Einfachchlorurans wird beim Kochen und Abdampfen unter Entwicklung von Salzsäure und Absatz eines schwarzen, sehr zarten, durch das Filter gehenden Pulvers, welches Uranoxydul zu sein scheint, braun und undurchsichtig, und behält diese Farbe 24 Stunden lang; Ammoniak fällt aus der braunen Lösung, wie aus der grünen, Oxydulhydrat. BERZELIUS. Dieses geht beim Auswaschen an der Luft in Oxydoxydulhydrat über. RAMMELSBERG. — 2. Aus der dem Sonnenlichte dargebotenen Lösung des salzsauren Uranoxyds in Aether fällt unter Entfärbung derselben salzsaures Uranoxydul in grünen Flocken nieder, die sich zu einer salbendicken, schwarzgrünen, mit derselben Farbe in Wasser löslichen Flüssigkeit vereinigen. GEHLEN (*A. Gehl.* 3, 569).

C. *Salzsaures Uranoxyd-Oxydul.* — Concentrirte Salzsäure gibt mit grünem Uranoxydoxydul eine bouteillengrüne Lösung, die sich an der Luft durch Bildung von Oxydsalz heller färbt, und daran zu einer nicht krystallischen Masse eintrocknet. ARFVEDSON.

D. *Chlor-Uranoxydul.* — *Chlor-Uranyl, Chlorure d'Uranyle* von PELIGOT. — Leitet man trocknes Chlorgas über rothglühendes Uranoxydul, so füllt sich die Röhre mit einem pome-

ranzengelben Dampf von Chloruranoxydul. PELIGOT. — $2UO + Cl = 2(UO),Cl$. — Hält das Oxydul etwas Oxydoxydul beigemischt, so bleibt beim Auflösen der Verbindung Uranoxyd zurück. PELIGOT. — Gelb, krystallisch, leicht schmelzbar, wie es scheint, nicht sehr verdampfbar. — Zerfällt, mit Kalium erhitzt, in Chlorkalium und Uranoxydul. $2UO,Cl + K = 2UO + KCl$. Sehr zerfliefslich. PELIGOT.

			PELIGOT, im Mittel.
2UO	136	79,34	79,6
Cl	35,4	20,66	20,4
2UO,Cl	171,4	100,00	100,0

Lässt sich 1) mit PELIGOT betrachten als $U^2O^2 + Cl$, d. h. als Chloruranyl; 2) mit BERZELIUS als $2U^2O^3,U^2Cl^3$, d. h als Verbindung von 2 At. Uranoxyd mit 1 At. Anderthalbchloruran; 3) als U^2O^2Cl, d. h. als Uranoxyd, in welchem das dritte At. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist. Jedenfalls hat diese Verbindung Aehnlichkeit mit $COCl$, SO^2Cl, und CrO^2Cl.

E. *Einfach-salzsaures Uranoxyd.* — 1. Durch Auflösen des Chloruranoxyduls in Wasser. $U^2O^2Cl + HO = U^2O^3,HCl$. — 2. Man oxydirt das salzsaure Uranoxydul oder Uranoxydoxydul durch Luft oder Salpetersäure. — Die gelbe Lösung liefert beim Abdampfen nach KLAPROTH gelbgrüne, an der Luft verwitternde, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Krystalle, welche geschoben 4seitige Tafeln zu sein scheinen; nach LECANU einige sehr zerfliefsliche Nadeln, welche Lackmus kaum röthen; nach ARFVEDSON trocknet die Auflösung zu einem nicht krystallisirenden, sehr zerfliefslichen Syrup ein.

F. *Chlorsaures Uranoxydul.* — Die grüne Lösung des Oxydulhydrats zersetzt sich, besonders schnell beim Erwärmen, unter Entwicklung von Chlor, und gelber Färbung durch gebildetes salzsaures Uranoxyd. RAMMELSBERG.

G. *Ueberchlorsaures Uranoxydul.* — Die dunkelgrüne Lösung des Hydrats in wässriger Ueberchlorsäure lässt sich weder über Vitriolöl, noch im Wasserbade, durch welches ein Theil in salzsaures Uranoxyd verwandelt wird, zur Trockne bringen. RAMMELSBERG.

Uran und Fluor.

Fluoruran und *flusssaures Uranoxyd.* — Die gelbe Lösung des Uranoxyds in wässriger Flusssäure gibt beim Abdampfen, unter Auswittern, eine weifse, nicht krystallische, pulverige Rinde, welche nach dem Austrocknen unverändert in Wasser löslich ist. — Das Fluoruran bildet mit Fluoralkalien gelbe, krystallisirbare, in Wasser lösliche Verbindungen. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 34)

Uran und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Uranoxyd.* — a. *Basisches.* — Bildet sich beim gelinden Erhitzen des einfach-sauren Salzes, bis

es pomeranzengelb geworden ist, worauf man das noch unzersetzte einfach-saure Salz (nebst etwas basischem) durch Wasser hinwegnimmt. — Gelbes, in Wasser unauflösliches Pulver, welches 0,92 Oxyd enthält. Bucholz. Pomeranzengelb, lässt beim Glühen zuerst U^3O^4, dann U^4O^5. Peligot.

b. *Einfach.* — Man löst Uranoxydul, Uranoxydoxydul oder Uranoxyd in verdünnter Salpetersäure und dampft zum Krystallisiren ab. Die Darstellung nach Peligot und Ebelmen s. (II, 596 u. 597). — Citronengelbe Säulen, Bucholz; ins Grünliche spielend, Lackmus röthend, Lecanu. Xsystem 2 u. 2gliedrig. Rectanguläre Säule (m- und t-Flächen), mit den a-Flächen des Rhombenoktaeders zugespitzt, der Scheitel durch die p-Fläche abgestumpft. a : m = 125°; a : t = 116° 30′. Haberle (*A. Gehl.* 4, 146). Aufserdem auch i-Flächen. a : t = 116° 30′; i : t = 121° 20′; i : m = 120° 45′; i : i = 117° 20′; a : a = 127°. Prevostaye (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 48).

			Peligot.	Kühn.
U^2O^3	144	57,14	57,05	58,57
NO^5	54	21,43	21,46	21,38
6HO	54	21,43	22,50	
U^2O^3,NO^5+6Aq	252	100,00	101,01	

Das krystallisirte Salz ist bei 15 bis 20° luftbeständig. Lecanu. Es verwittert in warmer trockner Luft zu einem gelben Pulver, Bucholz, eben so im Vacuum, unter Verlust von 3 At. Wasser, Peligot. Beim Erwärmen schmilzt es im Krystallwasser, färbt sich unter Verlust von Wasser und Säure röthlichgelb, und wird in der Glühhitze zu Oxydoxydul. Bucholz. Hat es, bei gelinder Wärme geschmolzen, sein Krystallwasser gröfstentheils verloren, so stellt es noch eine gelbe Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu durchsichtigen Säulen erstarrt, die an der Luft durch Aufnahme von Wasser bald undurchsichtig werden. Peligot. Nach Arfvedson bildet sich bei mäfsigem Erhitzen, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, salpetrigsaures Uranoxyd, welches dann beim anfangenden Glühen, unter Entwicklung salpetriger Säure, Oxydoxydul lässt, ohne dass etwa zuerst reines Oxyd zurückbleibt. — Das Salz schmilzt auf glühenden Kohlen und verpufft dann, dem Salpeter ähnlich. Lecanu. — Die weingeistige Auflösung, bis zu 38° erwärmt, erhitzt sich von selbst, kommt ins lebhafteste Kochen, entwickelt Salpeternaphtha und setzt sehr viel von einem citronengelben Pulver ab, welches fast reines Uranoxyd zu sein scheint. Bucholz. vgl. Malaguti (II, 602). Die Auflösung des salpetersauren Uranoxyds in Schwefeläther setzt am Sonnenlichte, unter Bildung von Salpeternaphtha, viel Uranoxydoxydul ab, nebst einer wässrigen, durch Uranoxydulsalz grün gefärbten Flüssigkeit. Bucholz. — In ½ kaltem Wasser mit grüngelber Farbe auflöslich, an feuchter Luft zerfliefsend. Auflöslich in 0,3 absolutem Weingeist, und leicht in Schwefeläther. Bucholz.

c. *Dreifach.* — $U^2O^3,3NO^5$. — Ist leichter krystallisirbar und weniger in Wasser löslich, als b, und verwittert an der Luft. Berzelius. — Nach Lecanu gibt eine Auflösung von Uranoxyd in überschüssiger Salpetersäure beim Abdampfen eine schön grüne, nicht krystallische, an der Luft zerfliefsende Masse. — Nach Ebelmen gibt es kein Salz, welches auf 1 At. U^2O^3 mehr als 1 At. NO^5 hält.

B. *Uranoxyd-Ammoniak.* — Fällt beim Vermischen des salz- und salpeter-sauren Uranoxyds mit überschüssigem Ammoniak im gewässerten Zustande als ein gelbes Pulver nieder. Dieses bleibt noch über 100° unverändert, verliert in stärkerer Hitze Stickgas, Ammoniak und Wasser, und wird zu Uranoxydul. Es löst sich nicht in überschüssigem Ammoniak. Arfvedson. Es löst sich ein wenig in reinem, nicht in Salmiak-haltendem Wasser. Berzelius. - Es hält 90 Proc. Uranoxyd. Es lässt sich durch Kochen mit Wasser nicht vom Ammoniak befreien. Es löst sich in anderthalb-kohlensaurem Ammoniak zum folgenden Salze D. Peligot.

C. *Kohlensaures Uranoxydul-Ammoniak.* — Kohlensaures Ammoniak gibt mit Uranoxydulsalzen einen dunkelgrünen Niederschlag, der sich in überschüssigem kohlensauren Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löst. Die Lösung, bei gelinder Wärme abgedampft, setzt unter Kohlensäureentwicklung zuerst Oxydulhydrat, dann Oxyd-Ammoniak ab. Rammelsberg. — Auch der hellgrüne Niederschlag, welchen kohlensaures Ammoniak mit schwefelsaurem Uranoxydoxydul erzeugt, löst sich in einem Ueberschusse des ersteren mit hellgrüner Farbe auf. Diese Lösung lässt beim Erhitzen das Uranoxydoxydul, frei von Kohlensäure, fallen. Arfvedson.

D. *Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak.* — a. *Neutrales.* — Man löst kohlensaures Uranoxyd oder Uranoxyd-Ammoniak in erwärmtem wässrigen anderthalb-kohlensauren Ammoniak, und lässt das citronengelbe Filtrat zum Krystallisiren erkalten, Berzelius, oder freiwillig verdunsten, Lecanu, Peligot. — Ebelmen digerirt überschüssiges Uranoxyd-Ammoniak bei 60 bis 70° mit dem kohlensauren Ammoniak, filtrirt warm und lässt krystallisiren. Mit der Mutterlauge lässt sich wiederum das ungelöst gebliebene Uranoxyd-Ammoniak behandeln. — Delffs (*Pogg.* 55, 229) schüttelt das Uranoxyd-Ammoniak einige Minuten in einer verschlossenen Flasche bei 35° mit concentrirtem kohlensauren Ammoniak, filtrirt, ohne durch das Waschwasser das Filtrat zu verdünnen, und lässt erkalten.

Citronengelbe, durchsichtige, luftbeständige Säulen. Berzelius, Lecanu, Peligot. Schwefelgelb, undurchsichtig. Delffs. Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 85, nebst m-Fläche; die f-Fläche gröfser; $\alpha : t = 138° 45'$; $\alpha : u = 150°$; $i : t = 90°$; $i : f$ nach hinten $= 96°$; $t : u^1 = 132° 30'$; $u^1 : m = 137° 30'$; $u^1 : u = 95°$; $m : t = 90°$. Prevostaye (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 49).

			Ebelmen.	Delffs. a	Delffs. b
Krystallisirt.					
$2NH^3$	34	12,98	12,63	11,33	11,80
U^2O^3	144	54,96	54,89	55,47	57,19
$3CO^2$	66	25,19	25,43	23,98	24,72
$2HO$	18	6,87	7,76	9,22	6,29
$2(NH^4O,CO^2)+U^2O^3,CO^2$	262	100,00	100,71	100,00	100,00

Ebelmen und Delffs unter a analysirten das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknete Salz; sofern letzterer fand, dass dieses bei 100° 3 Proc. verliert, und diesen Verlust blofs als Wasser betrachtete, berechnete er hiernach die Analyse b.

Das Salz hält sich in verschlossenen Gefäfsen, welche beim Oeffnen den Geruch nach kohlensaurem Ammoniak zeigen; auch in Luft, welche ein wenig Dampf von kohlensaurem Ammoniak hält; in freier Luft zersetzt es sich sehr langsam unter schwacher Orange-Färbung. Bei 100° erleidet es in einigen Stunden beträchtlichen Gewichtsverlust; bei 200 bis 250° entwickelt es rasch Wasser und kohlensaures Ammoniak und färbt sich orange; der letzte Antheil des kohlensauren Ammoniaks entwickelt sich schwierig; aber bei längerm Erhitzen bis zu 300° bleibt reines ziegelrothes Uranoxyd. Bei raschem Erhitzen im verschlossenen Gefäfse lässt das Salz Uranoxydul, welches, auch erst nach dem Erkalten der Luft dargeboten, Feuer fängt, und zu grünem Oxydoxydul verbrennt. Ebelmen. Lässt beim Erhitzen unter Verlust von kohlensaurem Ammoniak zuerst kohlensaures Uranoxyd, dann grünes Oxydoxydul. Peligot. — Das Salz löst sich bei 15° in 20 Th. Wasser; reichlicher in solchem, welches kohlensaures Ammoniak hält, Ebelmen; löst sich nicht in reinem Wasser, nur in solchem, welches kohlensaures Ammoniak hält. Berzelius. Die Lösung entwickelt beim Kochen kohlensaures Ammoniak, trübt sich und setzt die folgende Verbindung b ab; doch bleibt etwas Uran gelöst. Arfvedson. Die wässrige Lösung bräunt sich mit Hydrothion-Ammoniak erst nach längerer Zeit. Wittstein.

b. *Mit sehr vorwaltendem Uranoxyd?* — 1. Der hellgelbe Niederschlag, welcher beim Kochen der wässrigen Lösung des vorhergehenden Salzes a entsteht. Beim Auswaschen desselben nimmt das Wasser etwas Uranoxyd auf, welches beim Vermischen mit der zuerst abgelaufenen salzigen Flüssigkeit wieder gefällt wird. Arfvedson. — Nach Arfvedson hält die Verbindung Uranoxyd mit wenig Ammoniak und Kohlensäure; nach Peligot ist sie Uranoxyd-Ammoniak; nach Ebelmen ist sie Uranoxydhydrat, welches noch 2 Proc. Ammoniak, aber keine Kohlensäure hält. — 2. Durch Fällen des salpetersauren Uranoxyds mit nicht überschüssigem kohlensauren Ammoniak erhält man einen gelben Niederschlag, der sich beim Auswaschen heller färbt, und sich zuletzt ein wenig in Wasser löst, zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Kochen durch Abscheidung des Uranoxyds zu einer gelben Milch wird. — Der obige Niederschlag löst sich zwar in Säuren unter Aufbrausen, entwickelt aber, für sich erhitzt, Wasser, Kohlensäure und Stickgas, von zersetztem Ammoniak herrührend. Berzelius (*Pogg.* 1, 361).

E. *Schwefelsaures Uranoxydul-Ammoniak.* — Kleine, dunkelgrüne, kuglich vereinigte Nadeln, leicht in Wasser

löslich. Die Lösung trübt sich beim Erhitzen unter Absatz eines basischen Salzes; beim Kochen mit Kali entwickelt sie Ammoniak unter Fällung von Uranoxydul. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
NH^3	17	9,77	9,09
UO	68	39,08	41,73
$2SO^3$	80	45,98	43,15
HO	9	5,17	
NH^4O,SO^3+UO,SO^3	174	100,00	

Weil dem untersuchten Salze etwas von dem folgenden beigemischt war, so entspricht die Analyse nicht ganz der Berechnung. RAMMELSBERG.

F. *Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak.* — Man mischt schwefelsaures Uranoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak und dampft zum Krystallisiren ab. ARFVEDSON. — Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 102, ohne die Flächen a und b und ohne die 2 Flächen zwischen i und t; i : t = 137 bis 138°; i : u = 103° 30′; u : t = 109° 40′ u. s. w. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 51). — Das Salz lässt in der Glühhitze Uranoxydoxydul; es ist leicht in Wasser löslich. ARFVEDSON. Wenig löslich. PELIGOT.

	Krystallisirt.		PELIGOT.
NH^3	17	6,34	
U^2O^3	144	53,73	53,7
$2SO^3$	80	29,85	29,8
3HO	27	10,08	
$NH^4O,SO^3+U^2O^3,SO^3+2Aq$	268	100,00	

G. *Chloruran-Ammoniak.* — 100 Th. Einfachchloruran verschlucken bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung 5,44 Th. Ammoniakgas. RAMMELSBERG.

NH^3	17	5,61
3UCl	286,2	94,39
$3UCl,NH^3$	303,2	100,00

H. *Chlor-Uranoxydul-Ammonium* oder *salzsaures Uranoxyd-Ammoniak.* — *Chloruranyl-Ammonium* von PELIGOT. — Das wässrige Gemisch von salzsaurem Uranoxyd und Salmiak, bis zur Syrupdicke abgedampft, liefert bei längerem Stehen sehr zerfliefsliche Rhomboeder. PELIGOT.

Berechnung nach PELIGOT.

a			Oder: b		
NH^4	18	7,41	NH^3	17	7,00
U^2O^2	136	56,02	U^2O^3	144	59,31
2Cl	70,8	29,16	2HCl	72,8	29,98
2HO	18	7,41	HO	9	3,71
	242,8	100,00		242,8	100,00

Nach a: $NH^4Cl + U^2O^2,Cl + 2Aq$; nach b: $NH^3,HCl + U^2O^3,HCl + Aq$.

Uran und Kalium.

Uranoxydoxydul gibt, mit Kalium erhitzt, eine Masse, die sich an der Luft entzündet. BERZELIUS.

A. *Uranoxyd-Kali.* — 1. Fällt beim Vermischen der Uranoxydsalze mit überschüssigem Kali als ein hellpome-

ranzengelbes Pulver nieder, welches beim Glühen, unter Verlust von Wasser, gelbroth wird. ARFVEDSON. — 2. Bildet sich auch beim Schmelzen des Uranoxyds mit überschüssigem kohlensauren Kali und Ausziehen des letzteren mit Wasser. BERZELIUS. — 3. Bleibt beim Glühen des kohlensauren Uranoxyd-Kali's und Ausziehen mit Wasser als ein ziegelrothes Pulver. BERZELIUS. — 4. Man glüht essigsaures Uranoxyd-Kali. WERTHEIM.

			BERZELIUS.	WERTHEIM.
KO	47,2	14,08	12,8	13,99
$2U^2O^3$	288	85,92	86,8	85,73
$KO,2U^2O^3$	335,2	100,00	99,6	99,72

Wasserstoffgas reducirt in der Glühhitze nur einen Theil des Uranoxyds, und bildet ein Gemenge von Uranoxydoxydul und von einem Uranoxyd-Kali mit gröfserem Kaligehalt, welches sich aber auch nicht in Wasser löst, sondern in Salzsäure, welche das Uranoxydoxydul so zart zurücklässt, dass es durchs Filter geht. BERZELIUS.

B. *Kohlensaures Uranoxyd-Kali.* — Das durch reines oder kohlensaures Kali gefällte Uranoxyd löst sich in wässrigem kohlensauren Kali, besonders in doppelt-kohlensaurem, zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich die Verbindung in citronengelben Krystallen oder Krystallrinden abscheidet. CHEVREUL. — Durch Kali gefälltes Uranoxyd löst sich nicht in einfach-kohlensaurem Kali, aber vollständig in zweifach-saurem, womit es digerirt wird; durch Abdampfen der hellgelben Lösung in gelinder Wärme erhält man eine citronengelbe Rinde, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. EBELMEN.

			EBELMEN.
2KO	94,4	31,01	31,12
U^2O^3	144	47,31	47,13
$3CO^2$	66	21,68	21,83
HO			0,40
$2(KO,CO^2)+U^2O^3,CO^2$	304,4	100,00	100,48

Verliert bei 300° Kohlensäure und färbt sich durch Bildung von Uranoxydkali pomeranzengelb. EBELMEN. Lässt nach dem Glühen ein ziegelrothes Gemenge von Uranoxydkali und kohlensaurem Kali. BERZELIUS. $2[2(KO,CO^2)+(U^2O^3,CO^2)] = 3(KO,CO^2) + KO,2U^2O^3 + 3CO^2$. — Löst sich unzersetzt in 13,5 Th. Wasser von 15°, in weniger warmem, mit citronengelber Farbe. Die Lösung von 1 Th. Salz in 333 Th. Wasser ist noch stark citronengelb, in 1332 blassgelb, in 2664 Th. noch blasser, in 5328 Th. sehr blass, in 10656 Th. farblos; doch trübt sich letztere Lösung noch mit Kali und gibt nach einigen Stunden pomeranzengelbe Flocken von Uranoxydkali. Kochendes Wasser, wenn es nicht etwas Kali hält, löst das Salz unter theilweiser Zersetzung und Fällung von Uranoxydkali; dasselbe fällt auch aus der kalten Lösung, wenn sie stark verdünnt wird, und kein überschüssiges kohlensaures Kali hält, nach einiger Zeit nieder. Aetzkali fällt aus der Lösung sämmtliches

Uranoxyd, auch wenn viel überschüssiges kohlensaures Kali vorhanden ist, als Uranoxydkali. Säuren, nicht im Ueberschuss angewandt, geben denselben hellgelben Niederschlag, welchen wenig kohlensaures Kali in einem Uranoxydsalze erzeugt. In Weingeist ist das Salz völlig unlöslich. EBELMEN.

C. *Schwefelsaures Uranoxydul-Kali.* — Die Lösung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Uranoxydul gibt bei freiwilligem Verdunsten eine grüne, schwer in Wasser lösliche Krystallrinde, welche noch unter der Glühhitze, unter höherer Oxydation des Urans, Schwefelsäure und schweflige Säure entwickelt. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
KO	47,2	15,12	15,29
2UO	136	43,56	44,21
$3SO^3$	120	38,44	
HO	9	2,88	
$KO,SO^3+2(UO,SO^3)+Aq$	312,2	100,00	

D. *Schwefelsaures Uranoxydoxydul-Kali.* — Ein in Wasser nicht oder wenig lösliches graugrünes Pulver. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Uranoxyd-Kali.* — Man dampft ein Gemisch von wässrigem schwefelsauren Uranoxyd und schwefelsaurem Kali zum Krystallisiren ab, und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. ARFVEDSON. — Citronengelbes, krystallisch-körniges Salz, ARFVEDSON, nicht oktaedrisch, BERZELIUS, warzenförmig-krystallisch, PELIGOT. Luftbeständige Krystallrinde. EBELMEN.

Krystallisirt.			EBELMEN.	BERZELIUS. a	BERZELIUS. b
KO	47,2	16,32	16,64	15,833	14,60
U^2O^3	144	49,80	48,90	52,833	50,84
$2SO^3$	80	27,66	27,77	27,834	28,20
2HO	18	6,22	6,52	3,500	6,50
$KO,SO^3+U^2O^3,SO^3+2Aq$	289,2	100,00	99,83	100,000	100,14

Das von BERZELIUS untersuchte Salz b war aus einer mit überschüssiger Säure versehenen Flüssigkeit krystallisirt. ARFVEDSON fand im entwässerten Salze 13,26 Proc. Kali, 58,06 Uranoxyd und 28,68 Schwefelsäure. Weingeist entzieht diesem Salze nach BERZELIUS $^1/_3$ seines schwefelsauren Uranoxyds.

Das krystallisirte Salz verliert beim Erhitzen sein Wasser (bei 120° vollständig, EBELMEN) und schmilzt völlig in der Rothgluhhitze; nach dem Erkalten erscheint es grünlichgelb, ist jedoch nur höchst wenig (gar nicht, EBELMEN) zersetzt, und noch mit rein gelber Farbe in Wasser löslich. BERZELIUS. — Das Salz löst sich in 9 Th. Wasser von 22°, in 5,1 Th. kochendem. Ammoniak oder Hydrothion-Ammoniak fällt aus der Lösung Uranoxyd, welches noch Kali hält. EBELMEN. Weingeist löst das Salz nicht, und fällt es aus seiner weingeistigen Lösung. BERZELIUS.

F. *Chlor-Uranoxydul-Kalium.* — *Chloruranylkalium* von Peligot, der zuerst die Gegenwart von Sauerstoff in dieser Verbindung nachwies. — Durch Erwärmen der gewässerten Krystalle (s. u.) etwas über 100° erhält man die trockne Verbindung. — Dieselbe schmilzt bei anfangendem Glühen. Arfvedson. Sie zersetzt sich beim Erhitzen mit Kalium unter heftiger Feuerentwicklung in Uranoxydul und Chlorkalium. Berzelius. — Sie verwandelt sich, in Wasserstoffgas geglüht, unter Aufwallen und Salzsäurebildung, in eine dunkle, undurchsichtige Masse, ohne sich, selbst bei mehrstündiger Einwirkung des Wasserstoffgases, völlig zu zersetzen, so dass Wasser zwar Uranoxydul lässt, jedoch, neben dem Chlorkalium, ziemlich viel Einfach-Chloruran aus der Masse aufnimmt. Ueber den Schmelzpunct erhitzt, färbt sie sich unter theilweiser Zersetzung und Chlorentwicklung grün. Arfvedson. Bei starkem Glühen lässt sie geschmolzenes Chlorkalium, in welchem glänzende Krystallschuppen von Uranoxydul schwimmen. Peligot. KCl + 2UO, Cl = KCl + 2UO + Cl.

Gewässertes Chloruranoxydulkalium oder *salzsaures Uranoxyd-Kali.* — Man dampft ein Gemisch von salzsaurem Uranoxyd mit überschüssigem salzsauren Kali ab. Waltet letzteres nicht vor, so krystallisirt das Doppelsalz schwierig; da jedoch Doppelsalz und Chlorkalium ungefähr gleich leicht krystallisiren, so muss man beide Arten von Krystallen durch Aussuchen scheiden. Arfvedson. — Peligot empfiehlt, das Gemisch vor dem Abdampfen mit einem grofsen Ueberschuss von Salzsäure zu versetzen. — Citronengelbe, schiefe, 4seitige Säulen und rhombische Tafeln. Xsystem 1 u. 1gliedrig. *Fig.* 129, ohne u-, v- und z-Flächen; y : q = 119° 45′; y : d = 124° 30′; y : e = 133° 5′; d : k nach unten = 136° 30′; e : s nach unten = 143° u. s. w. Prevostaye (*N. Ann. Chim. Phys.* 6, 165). — Verliert etwas über 100° sein Wasser. Löst sich sehr leicht in Wasser; aber die Lösung liefert beim Verdampfen Krystalle von Chlorkalium, während salzsaures Uranoxyd gelöst bleibt. Peligot.

	Krystallisirt.		Peligot.
K	39,2	14,85	13,95
2 UO	136	51,51	50,47
2 Cl	70,8	26,82	26,75
2 HO	18	6,82	7,30
$KCl, U^2O^2Cl + 2Aq$	264	100,00	98,47

$= KO, HCl + U^2O^3, HCl$. — Arfvedson fand in den Krystallen: Kali 17,37, Uranoxyd 35,65, hyp. trockne Salzsäure 20,50, Wasser 6,49.

Uran und Natrium.

A. *Uranoxyd-Natron.* — Bleibt beim Glühen des essigsauren Uranoxydnatrons. Rein gelb. Hält 1 At. Natron auf 2 Uranoxyd. Wertheim.

B. *Kohlensaures Uranoxyd-Natron.* — Das durch kohlensaures Natron gefällte Uranoxyd löst sich in einem Ueberschuss des Natronsalzes mit gelber Farbe auf. Durch

Abdampfen einer Lösung des Uranoxydnatrons in erwärmtem wassrigen 2fach-kohlensauren Natron erhielt Ebelmen Krystallrinden.

Uranoxydoxydul oder Oxyd löst sich nicht in kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr auf der Kohle auf, ertheilt jedoch einer gröfseren Menge von kohlensaurem Natron, indem sich Uranoxyd-Natron darin vertheilt, eine (auch im Reductionsfeuer bleibende) gelbbraune Farbe, und zieht sich bei gröfseren Mengen kohlensauren Natrons damit in die Kohle, ohne Reduction. Berzelius.

C. Mit Borax bildet das Uranoxyd in der inneren Löthrohrflamme, sich in Oxydul verwandelnd, ein schmutziggrünes Glas, welches, wenn es genug Oxydul hält, durch schwaches stofsweises Blasen schwarz wird; in der äufsern Flamme, auf Platin, ein dunkelgelbes Glas. Berzelius.

D. Mit Phosphorsalz erhält man in der innern Löthrohrflamme ein, besonders nach dem Abkühlen, schön grünes Glas; in der äufsern, auf Platin, ein in der Hitze gelbes, in der Kälte blassgrünlichgelbes. Berzelius.

Uran und Baryum.

Uranoxyd-Baryt. — 1. Man schlägt die kochende Lösung des salzsauren Uranoxyds und überschüssigen salzsauren Baryts durch überschüssiges Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag auf dem Filter schnell mit kochendem Wasser aus, bevor sich kohlensaurer Baryt beimengt, und trocknet und glüht ihn. Arfvedson. Hier fällt mit dem uransauren Baryt auch uransaures Ammoniak nieder. Berzelius. — 2. Man fällt salpetersaures (oder essigsaures, Wertheim) Uranoxyd durch überschüssiges Barytwasser, und süfst so lange aus, als das Wasser noch Baryt aufnimmt. Berzelius. — 3. Man glüht essigsauren Uranoxyd-Baryt. Wertheim. — 4. Man kocht salpetersaures Uranoxyd mit einem grofsen Ueberschuss von Barytwasser. Kühn (*Ann. Pharm.* 41, 337). — Gelbroth, nach dem Pulvern pomeranzengelb. — Verwandelt sich durch Wasserstoffgas in der Glühhitze, unter Wasserbildung, in ein, bei gewöhnlicher Temperatur entzündliches, Gemenge von Uranoxydul und von Baryt. Berzelius.

			Berzelius (2).	Wertheim (2 oder 3).	Kühn (4)
BaO	76,6	21,01	21,19	21,43	31,6
$2U^2O^3$	288	78,99	78,81	77,89	
$BaO,2U^2O^3$	364,6	100,00	100,00	99,32	

Kühn betrachtet die Verbindung (4) als BaO,U^2O^3, wofür es jedoch an Baryt fehlt.

Uran und Calcium.

A. *Uranoxyd-Kalk.* — Das aus einer Kalk enthaltenden sauren Auflösung durch Ammoniak gefällte Uranoxyd enthält Kalk. Bucholz. — Auch hält mancher dichte, dunkelgelbe

Uranocher, welcher daher beim Glühen zwar Wasser, aber keinen Sauerstoff entwickelt, und gelb bleibt, Kalk und Bleioxyd. BERZELIUS.

B. *Phosphorsaurer Uranoxyd-Kalk.* — Findet sich natürlich im *Kalk-Uranglimmer* oder *Kalk-Uranit.* — Xsystem 4gliedrig. *Fig.* 23, 24, 26, 28, 32, 33. Leicht spaltbar nach p, wenig nach r. Spec. Gew. 3,1; von der Härte des Steinsalzes. Citronengelb, durchsichtig. — Wird beim Erhitzen unter Wasserverlust strohgelb und undurchsichtig. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle unter einigem Aufschwellen zu einer schwarzen Rinde von halbkrystallischer Oberfläche. Bildet mit kohlensaurem Natron eine gelbe, unschmelzbare Schlacke; zeigt mit Phosphorsalz die Uran-Reaction. Löst sich in Salpetersäure. BERZELIUS.

Uranglimmer von Autun.

	At.			PELIGOT.	BERZELIUS.
BaO					1,51
CaO	1	28	6,10	6,20	5,66
U^2O^3	2	288	62,69	63,01	59,37
cPO^5	1	71,4	15,54	15,20	14,63
HO	8	72	15,67	15,30	14,90
MgO u. MnO					0,19
F, NH^3 u. SnO^2					Spur
Bergart					2,70
$CaO,2U^2O^3,cPO^5+8Aq$		459,4	100,00	99,71	99,06

Uran und Magnium.

Uranoxyd-Bittererde. — Durch Glühen der essigsauren Uranoxyd-Bittererde. — Gelbbraun. Ist $MgO,2U^2O^3$. WERTHEIM. — Der Niederschlag, welchen Ammoniak in einem Gemisch von salpetersaurem Uranoxyd und salpetersaurer Bittererde erzeugt, hält neben dem Uranoxyd Bittererde und Ammoniak. BERZELIUS.

Uran und Silicium.

Gewässertes Fluor-Siliciumuran oder *flusssaures Kieselerde-Uranoxydul.* — Kieselflusssäure gibt mit salzsaurem Uranoxydul einen blaugrünen gelatinosen Niederschlag. Die Flüssigkeit bleibt bei vorwaltender Kieselflusssäure blaugrün gefärbt. Der Niederschlag, bei abgehaltener Luft erhitzt, gibt Wasser, Flusssäure und sublimirte Kieselerde. Er wird durch Kochen mit Kalilauge wenig verändert. Er löst sich nach dem Trocknen sehr wenig in Säuren. RAMMELSBERG.

Das Uranoxyd ertheilt Glasflüssen gelbe Farbe mit grünem Schiller.

Uran und Tantal.

Das *Uranotantal* scheint *tantalsaures Uranoxydul* zu sein. G. ROSE (*Pogg.* 48, 555).

Uran und Scheel.

A. *Scheelsaures Uranoxydul.* — Zweifach-scheelsaures Ammoniak fällt salzsaures Uranoxydul bräunlich. Die blassgrüne Flüssigkeit hält noch Scheelsäure mit etwas Uranoxyd. —

Kochendes Kali entzieht dem feuchten Niederschlag alle Scheelsäure, dem getrockneten nur einen Theil; Ammoniak entzieht auch dem feuchten nur einen Theil; glühendes kohlensaures Natron entzieht alle Säure. Salpetersäure löst das Uranoxydul als Oxyd auf, und lässt gelbe Scheelsäure, welche Uranoxyd zurück hält. Das Salz färbt sich mit Salzsäure blau und löst sich zu einer grünen Flüssigkeit, aus welcher Alkalien Uranoxydoxydul fällen. Es löst sich nicht in Vitriolöl. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
2UO	136	24,73	25,88
$3WO^3$	360	65,45	64,84
6HO	54	9,82	9,25
$2UO,3WO^3+6Aq$	550	100,00	99,97

B. *Scheelsaures Uranoxyd.* — Hellgelb, nicht in Wasser, aber in stärkeren Säuren und in kohlensaurem Ammoniak löslich. Berzelius.

Uran und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Uranoxydul.* — Ueberschüssiges salzsaures Uranoxydul gibt mit einfach-molybdänsaurem Ammoniak einen grünschwarzen Niederschlag. Die darüberstehende Flüssigkeit ist dunkelblau, weil sich ein Theil des Uranoxyduls mit einem Theil der Molybdänsäure in gelöst bleibendes Uranoxyd und in blaues Molybdänoxyd verwandelt hat; fügt man daher zu dieser Flüssigkeit mehr molybdänsaures Ammoniak, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, ein Gemeng von blauem Molybdänoxyd und von molybdänsaurem Uranoxyd. — Der grünschwarze Niederschlag, durch anhaltendes Waschen mit heifsem Wasser vom blauen Molybdänoxyd befreit, lässt ein braunliches Pulver von molybdänsaurem Uranoxydul, mit wenig molybdänsaurem Uranoxyd gemengt. Dasselbe verliert beim Glühen 9,07 Proc. Wasser, und schmilzt, unter Sublimation von etwas Molybdänsäure, zu einer gelbgrünen Krystallmasse. Aufserdem hält es 39,5 Proc. Uranoxydul. Kochendes Kali entzieht dem Pulver die Molybdänsäure und lässt dunkles Uranoxydul, etwas Oxyd haltend. Salzsäure löst das Pulver mit grüner Farbe, die beim Verdünnen gelb wird. — Fällt man salzsaures Uranoxydul durch überschüssiges molybdänsaures Ammoniak, so entsteht ein geringer bräunlicher Niederschlag, der schnell dunkelgrün wird, und sich beim Erhitzen in der darüberstehenden dunkelgrünen Flüssigkeit löst. Rammelsberg.

B. *Molybdänsaures Uranoxyd.* — Molybdänsaures Ammoniak fällt aus schwefelsaurem Uranoxyd ein blass schwefelgelbes Pulver, welches 56,25 Uranoxyd gegen 43,75 Molybdänsäure enthält, und sowohl durch feuchte Berührung mit Papier, als auch durch längeres Erhitzen blau wird, Brandes; und sich nicht in Wasser, aber in stärkeren Säuren kohlensaurem Ammoniak löst. Berzelius.

C. *Dreifachschwefelmolybdän-Anderthalbschwefeluran.* — Man fällt ein Uranoxydsalz durch Dreifachschwefelmolybdänkalium. — Dunkelbrauner, luftbeständiger Niederschlag. Berzelius.

D. *Vierfachschwefelmolybdän-Anderthalbschwefeluran.* — Wässriges Vierfachschwefelmolybdänkalium fällt aus Uranoxydsalzen ein dunkelrothes Pulver. Berzelius.

Uran und Vanad.

Vanadsaures Uranoxyd. — Uranoxydsalze werden sowohl durch einfach- als durch zweifach-vanadsaures Kali blass citronengelb gefällt. Berzelius.

Uran und Chrom.

Salzsaures Uranoxydul gibt mit einfach-chromsaurem Kali einen gelbbraunen Niederschlag, in überschüssigem salzsauren Uranoxydul löslich, welcher ein Gemenge von chromsaurem Uranoxyd und Chromoxyd-Uranoxydul zu sein scheint. Rammelsberg.

Chromsaures Uranoxyd. — a. *Neutraleres?* — Das einfach-chromsaure Kali fällt das salpetersaure Uranoxyd mit ochergelber Farbe. Moser.

b. *Saures?* — Die gelbe herbschmeckende Auflösung des kohlensauren Uranoxyds in wässriger Chromsäure liefert feuerrothe, kleine, würfelähnliche Krystalle und Dendriten. Das Salz schmilzt in gelinder Glühhitze mit nur theilweiser Zersetzung; beim Auflösen der dunkelbraunen Masse in Wasser bleibt etwas Chromoxyd und Uranoxydoxydul. John.

Fernere Verbindungen des Urans.

Wenn man über die Verbindungen des Uranoxyds mit den Oxyden des Blei's, Eisens, Kupfers u. s. w. in der Glühhitze Wasserstoffgas leitet, so erhält man Substanzen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzünden, und wieder zu uransauren Metalloxyden verbrennen. Arfvedson. Die Annahme Arfvedson's, dass sich hierbei Legirungen des Urans mit den genannten Metallen erzeugen, wird durch Peligot's Versuche zweifelhaft; vielleicht sind diese Substanzen blofse Gemenge von Blei, Eisen oder Kupfer mit Uranoxydul, da auch dieses nach Peligot pyrophorisch ist.

DREIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

MANGAN.

SCHEELE. *Opusc.* 1, 227; auch *Crell N. Entd.* 1, 112 u. 140.
HJELM. *Crell. Ann.* 1787, 1, 158 u. 446.
BERGMAN. *Opusc.* 2, 201.
JOHN. *N. Gehl* 3, 452; 4, 436.
BERZELIUS. Oxyde des Mangans. *Schw.* 7, 76. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 5, 149; auch *N. Tr.* 2, 2, 359.
BERZELIUS u. ARFVEDSON. *Ann. Chim. Phys.* 6, 204.
ARFVEDSON. Oxyde des Mangans. *Schw.* 42, 202. — Schwefelmangan. *Pogg.* 1, 50.
CHEVREUL. Mineralisches Chamäleon. *Ann. Chim. Phys.* 4, 42; auch *Schw.* 20, 324; auch *N. Tr.* 2, 1, 188.
CHEVILLOT u. EDWARDS. Mineralisches Chamäleon. *Ann. Chim. Phys.* 4, 287; 8, 337; auch *N. Tr.* 2, 1, 199; 3, 2, 118; ersteres auch *Schw.* 20, 332.
BERTHIER. Oxyde des Mangans. *Ann. Chim. Phys.* 20, 187.
FORCHHAMMER. Mangan- und Uebermangan-Säure. *Ann. Phil.* 16, 130; auch *N. Tr.* 6, 1, 277. — Mangan-Oxyde und -Salze. *Ann. Phil.* 17, 50.
FROMHERZ. Uebermangansäure. *Schw.* 41, 257. — Ferner *Pogg.* 31, 677. — Mangansalze. *Schw.* 44, 327.
TURNER. Oxyde des Mangans. *Edinb. J. of. Sc.* 4; auch *Phil. Mag. Ann.* 4, 22 u. 96; auch *Kastn. Arch.* 14, 359 u. 424; Ausz. *Schw.* 56, 166; Ausz. *Pogg.* 14, 211.
BRANDES. Mangansalze. *Pogg.* 20, 556.
MITSCHERLICH. Mangansäure und Uebermangansäure. *Pogg.* 25, 287; auch *Schw.* 65, 62.
BACHMANN. *Zeitschr. Phys. Math.* 4, 312; 6, 172 (Ausz. *Schw.* 55, 72; *Zeitschr. Phys. v. W.* 1, 262.

Braunsteinmetall, Magnesium, Manganum, Manganèse.

Geschichte. Der schon länger zum Entfärben des Glases gebrauchte Braunstein (*Magnesia nigra*, wegen Aehnlichkeit mit dem Magnete) wurde früher zu den Eisenerzen gezählt. Durch die Versuche von POTT 1740, von KAIM und WINTERL 1770, und von SCHEELE und BERGMAN 1774 wurde die Verschiedenheit vom Eisen und Eigenthümlichkeit des im Braunstein enthaltenen Metalls erwiesen, welches dann GAHN zuerst für sich darstellte. CHEVILLOT u. EDWARDS zeigten 1818, dass das schon lange bekannte Chamaeleon minerale eine eigene Säure des Mangans enthalte. FORCHHAMMER unterschied 1820 zwei Säuren des Mangans, eine Ansicht, die durch MITSCHERLICH 1832 volle Bestätigung erhielt.

Vorkommen. Als Manganoxyd-Oxydul; als Manganoxyd; als Manganoxyd-Hydrat; als Hyperoxyd; als Hyperoxyd-Hydrat; als Schwefelmangan; als kohlensaures Manganoxydul; als kieselsaures Manganoxydul; als kieselsaures Alaunerde-Manganoxydul; als Manganoxyd-Baryt; als titansaures

Manganoxydul; als Manganoxyd-Kupferoxyd; im Helvin; im Erdkobalt. Aufserdem in kleiner Menge, oft als färbendes Princip, in vielen kieselsauren Mineralien; in sehr kleiner Menge in den Pflanzen; in höchst geringer in thierischen Körpern.

Darstellung. 1. Irgend ein reines Oxyd des Mangans wird öfters mit Oel angefeuchtet und durchgeglüht, dann, mit wenig Oel zu einem Teig gemacht, in einem Kohlentiegel (II, 431), mit Kohlenpulver bedeckt, dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. John. — 2. Man mengt ein Oxyd des Mangans mit viel weniger Kienrufs, als zu dessen Reduction nöthig ist, presst das mit Oel zu einem Teig gemachte Gemenge in einen Kohlentiegel, bedeckt es mit Kohlenpulver, passt einen Tiegelscherben darauf, den man mit Thon verschmiert, und erhitzt im Essenfeuer 1 Stunde lang. — 3. Braunstein gibt nach Pfaff vor dem Knallgasgebläse ein Metallkorn. — Das nach 1 und 2 erhaltene Mangan hält Kohlenstoff (nach Bachmann 0,1 bis 2,9 Proc., neben 1,9 Proc. Silicium [oder Kohle]). Durch Umschmelzen desselben mit Borax verliert es nach John den Kohlenstoff und wird leichtflüssiger; es könnte jedoch hierbei Boron oder Natrium aufnehmen. — Das Metall wird in einem umgestürzten, mit Quecksilber angefüllten Gefäfse, oder unter Steinöl, oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt.

Eigenschaften. Grauweifs, nicht sehr stark metallglänzend; sehr weich, sehr spröde, sehr leicht zersprengbar; von feinkörnigem Gefüge; von 6,85 Bergmann, 7,0 Hjelm, 8,013 John spec. Gewicht. — Schmilzt in heftigem Essenfeuer.

Atomgewicht 27,6 Berzelius; 28 Turner.

Verbindungen des Mangans.

Mangan und Sauerstoff.

Das Mangan hat nebst dem Eisen und Zink unter den schweren Metallen die gröfste Affinität gegen den Sauerstoff, und keines von ihnen oxydirt sich so schnell, wie das Mangan, bei der gewöhnlichen Temperatur, an der Luft und unter Wasser. Noch schneller oxydirt es sich in allen wässrigen Säuren, theils unter Entwicklung eines eigenthümlich widrig riechenden Wasserstoffgases, theils, wie bei der Salpetersäure, unter Zersetzung der Säure.

Mangan, unter Wasser, bei abgehaltener Luft so lange aufbewahrt, als es noch Wasserstoffgas entwickelt, zerfällt zu einem grünen Oxyd, welches auf 100 Th. Mangan nur 14,9 Sauerstoff hält. John. — Aehnliches fand Bachmann: das Mangan zerfiel sehr langsam in kaltem, schneller in heifsem Wasser, unter Entwicklung von übelriechendem Wasserstoffgas, zu einem grauweifsen Oxyd, welches, bei abgehaltener Luft geglüht, grüngrau, und nach dem Erkalten hellgrün wurde; bei einem früheren Versuche hatten hierbei 100 Th. Metall 14,285 Sauerstoff aufgenommen (= 28 : 4); bei einem späteren Versuche kamen auf 100 Metall 19,5 Sauerstoff (= 28 : 5,46). Hiernach sollte das durch Wasser gebildete Oxyd ein Suboxyd seiu; aber es löste sich nach Bachmann in Salzsäure ohne alle Entwicklung von Wasserstoffgas zu salzsaurem Manganoxydul.

Man sollte nach diesen Erfahrungen vermuthen, dass das, was man bis dahin für metallisches Mangan hielt, noch Sauerstoff halte, und daher bei der Umwandlung in Oxydul nur noch eine geringere Menge aufnehme; die Angaben von JOHN und BACHMANN bedürfen einer Prüfung. — Nach REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 350) entwickelt Manganpulver unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber noch weit unter 100° lebhaft Wasserstoffgas, und verwandelt sich in ein gelbbraunes Pulver, welches an der Luft dunkelbraun wird.

Das bei der Lösung in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Wasserstoffgas setzt beim Verpuffen mit überschüssigem Sauerstoffgas an die Verpuffungsröhre eine weifse schmierige Materie ab, welche noch den widrigen Geruch des durch Mangan entwickelten Wasserstoffgases zeigt. In einem Strom Sauerstoffgas gelinde erhitzt, wird das Mangan durch sein Verbrennen rothglühend. Das Kohlenoxydgas scheint durch glühendes Mangan nicht zersetzt zu werden. BACHMANN. — Das Mangan reducirt kein ein einziges Metallsalz, blofs sehr schwach die des Silbers und Goldes. FISCHER (*Pogg.* 16, 128).

A. *Manganoxydul.* MnO.

Protoxide de Manganèse.

Bildung. Beim Zusammenstellen des Mangans mit Wasser bei abgehaltener Luft; beim Auflösen des Mangans in irgend einer wässrigen Säure; oft auch beim Einwirken einer Säure auf die höheren Oxydationsstufen des Mangans.

Darstellung. 1. Man glüht gelinde kohlensaures Manganoxydul (oder Manganoxydulhydrat, H. DAVY) im, vor der Luft verwahrten Gefäfsen, SCHEELE; oder leitet, während man dieses Salz bis zum Glühen erhitzt, Wasserstoffgas darüber, um alle Oxydation von aufsen zu vermeiden. ARFVEDSON. — 2. Man leitet durch gelinde glühendes Manganoxydoxydul Wasserstoffgas. FORCHHAMMER, TURNER. vgl. FUCHS (*Schw.* 60, 345). — 3. Man setzt Mangan-Oxydoxydul, -Oxyd oder -Hyperoxyd längere Zeit in einem Kohlentiegel einer schwachen Weifsglühhitze aus. BERTHIER. — 3. Man glüht kleesaures Manganoxydul bei abgehaltener Luft. LASSAIGNE. — 4. Man glüht ein Gemenge von geschmolzenem Chlormangan mit gleichviel kohlensaurem Natron und etwas Salmiak bis zum Schmelzen und wäscht nach dem Erkalten mit Wasser aus. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, 584). — 5. Man glüht kleesaures Manganoxydul in einer Retorte. BACHMANN.

Blassgrün, FORCHHAMMER, pistaciengrün, ARFVEDSON, berggrün, TURNER, dunkelgraugrün, BERZELIUS, grüngrau, LIEBIG u. WÖHLER, bald hellgraugrün, bald blassgrau, GM. (Grunschwarz, H. DAVY). Bei jedesmaligem Erhitzen blassgelb, FORCHHAMMER. Nach schwachem Glühen pulverig, nach stärkerem zusammengebacken; schmilzt nach DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 322) im Essenfeuer zu einer schön grünen Masse zusammen.

			Forchhammer.	Berzelius u. Arfvedson.	H. Davy.	Bergman.
Mn	28	77,78	76,16 bis 76,78	78,07	79	80
O	8	22,22	23,84 „ 23,22	21,93	21	20
MnO	36	100,00	100,00 „100,00	100,00	100	100

(MnO = 345,89 + 100 = 445,89. Berzelius.)

Zersetzungen. Verliert für sich bei keiner Temperatur Sauerstoffgas; wird in heftiger Glühhitze durch Kohle, nicht durch Wasserstoffgas oder Kohlenoxydgas zersetzt. Zerfällt beim Glühen mit Hydrothion in Wasser und 123,66 Proc. Schwefelmangan, und beim Glühen mit Schwefel in schweflige Säure und in Manganoxydul-Schwefelmangan. Arfvedson.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Manganoxydul-Hydrat.* — Durch Zersetzung eines wässrigen Manganoxydulsalzes durch Kali. — Weifs, flockig. — Enthält nach H. Davy 24 Procent Wasser. Wird an der Luft schnell braun, zu Oxydhydrat, oder nach Phillips zu Hyperoxydhydrat.

b. Mit Säuren zu *Manganoxydulsalzen.* Das Oxydul hat zu den Säuren eine grofse Affinität und neutralisirt sie ziemlich vollständig. Die Salze sind meistens in Wasser auflöslich und blassrosenroth oder farblos. Sie halten starke Glühhitze aus, wenn die Säure fix ist. Sie verhalten sich gegen Flüsse wie die Oxyde des Mangans (s. Mangan und Natrium). Die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich in Salzsäure. — Die in Wasser löslichen schmecken zusammenziehend. Das in der Lösung enthaltene Oxydul geht durch Luft, Salpetersäure oder Chlor nicht in eine höhere Oxydationsstufe über. Chlorkalk nach Phillips und unterchlorige Säure, sehr langsam, nach Balard, fällen daraus Hyperoxydhydrat; eben so Bromsäure, Rammelsberg, oder bromsaures Kali bei Zusatz von Vitriolöl, oder, in der Hitze, chlorsaures Kali mit Vitriolöl (bei wenig chlorsaurem Kali erfolgt blofs röthliche Färbung). Simon (*Repert.* 65, 208). — Aus der Lösung lässt sich das Mangan durch andere Metalle nicht reduciren. Aetzendes Kali und Natron fällt daraus alles Mangan als weifses Oxydulhydrat, sich an der Luft schnell bräunend. — Ammoniak fällt auch bei grofsem Ueberschusse aus der neutralen Lösung blofs die Hälfte des Oyduls als weifses, sich an der Luft bräunendes Hydrat, während die andere Hälfte mit dem gebildeten Ammoniaksalze ein bei abgehaltener Luft durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet z. B. $2(MnO,SO^3) + NH^3 = (NH^3,SO^3 + MnO,SO^3) + MnO$. Hält daher die Lösung wenigstens eben so viel freie Säure, wie gebundene, oder eine entsprechende Menge eines Ammoniaksalzes, so gibt Ammoniak keinen Niederschlag, weil das sich bildende oder bereits vorhandene Ammoniaksalz mit dem Mangansalz ein durch Ammoniak nicht zersetz-

bares Doppelsalz bildet. Aus demselben Grunde löst sich das durch irgend ein Alkali gefällte Manganoxydulhydrat in schwefel-, salz- oder salpetersaurem Ammoniak wieder auf, unter Freiwerden von Ammoniak. Aber solche Gemische von Manganoxydul-Ammoniak-Doppelsalz mit überschüssigem Ammoniak trüben sich allmälig an der Luft und setzen bei hinreichendem Ammoniak alles Mangan als braunes Oxydhydrat ab. Hier wirkt zu gleicher Zeit die Affinität des überschüssigen Ammoniaks zu der mit dem Manganoxydul verbundenen Säure, und die des Sauerstoffs der Luft zum Manganoxydul. — Einfach kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt weifses, sich an der Luft nicht bräunendes, wenig in kalter Salmiaklösung lösliches kohlensaures Manganoxydul. — Zweifach kohlensaures Kali fällt die concentrirte Lösung sogleich, trübt die verdünnte wenig, und wenn dieselbe etwas freie Säure hält, wodurch überschüssige Kohlensäure frei wird, gar nicht. — Es bildet sich hierbei 2fach kohlensaures Manganoxydul, welches nur bei gröſseren Wassermengen bestehen kann; aber bei längerem Stehen an der Luft scheidet sich unter Entweichen der Kohlensäure weifses einfach kohlensaures Manganoxydul ab. — Kohlensaurer Kalk fällt auch in der Hitze nicht die Manganoxydulsalze. Fuchs (*Schw.* 62, 192). Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde fällt sie zwar nicht in der Kälte, aber vollständig in der Hitze. Demarçay (*Ann. Pharm.* 11, 240). Kohlensaure und noch schneller gebrannte Bittererde fällen beim Kochen das Mangan vollständig. Döbereiner (*Schw.* 63, 482). — Phosphorsaures Natron fällt weifses, sich an der Luft nicht veränderndes phosphorsaures Manganoxydul (bis zur 500fachen Verdünnung, Pfaff). — Hydrothiongas oder Hydrothionwasser fällt nicht die Manganoxydulsalze, welche eine stärkere Säure, wie Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure halten, auch wenn diese durchaus nicht vorwaltet. Höchstens entsteht eine geringe weifse Trübung von einer Spur gewässerten Schwefelmangans, welches bei Zusatz von wenig Säure verschwindet. Wackenroder (*N. Br. Arch* 16, 114). Fügt man aber dann Ammoniak hinzu, oder versetzt die Manganlösung mit Hydrothion-Alkali, so wird das Mangan vollständig als fleischrothes gewässertes Schwefelmangan (oder Hydrothion-Manganoxydul) gefällt, welches sich im Ueberschuss des Hydrothionalkalis nicht löst, dagegen leicht in concentrirter Essigsäure, und welches sich bei Luftzutritt braunschwarz färbt. Bei Gegenwart von wenig Eisen erscheint der Niederschlag braun oder schwarz. — Schwefligsaures Kali (nicht schwefligsaures Ammoniak) fällt aus den Mangansalzen beim Kochen schwefelsaures Manganoxydul. Berthier. — Arsensaures Natron fällt weifses arsensaures Manganoxydul. — Kleesäure fällt aus concentrirten (nicht aus verdünnten) Lösungen nach einiger Zeit ein weifses Krystallpulver von kleesaurem Manganoxydul, in Salz- oder Schwefel-Säure, nicht in Kleesäure löslich. Kleesaure Alkalien bewirken auch in verdünnteren Lösungen denselben Niederschlag; jedoch nicht bei Gegenwart von Salmiak oder bei grofsem Ueberschuss

des kleesauren Alkalis. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt (bis zu 6000facher Verdünnung, Pfaff) einen weifsen (bei Gegenwart von Kupfer röthlichen) Niederschlag, der sich leicht in Salzsäure löst, jedoch nach Otto (*Ann. Pharm.* 42, 348) nicht, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuss von Cyaneisen-Kalium oder Salmiak und andern Salzen hält. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt einen braungelben, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Keine Fällung bewirken: Chromsaures Kali, bernsteinsaure und benzoesaure Alkalien und Galläpfeltinctur.

B. *Manganoxyd-Oxydul.* Mn^3O^4.

Manganoxyd, rothes Manganoxyd, braunes Manganoxyd, Deutoxyde de Manganèse. — Findet sich als *Hausmannit.*

Bildung. 1. Das Mangan bei gewöhnlicher Temperatur der (wasserhaltigen) Luft ausgesetzt, zerfällt unter Entwicklung von besonders riechendem Wasserstoffgas zu einem rothbraunen Pulver. Dies ist als ein Gemenge von Kohle- und Siliciumhaltendem Mangan und Oxydoxydul zu betrachten, da es sich in Salzsäure unter Wasserstoffgasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit löst, die sich beim Erhitzen unter Chlorentwicklung entfärbt. — Die Oxydation erfolgt um so schneller, je freier das Mangan von Kohlenstoff und je wärmer und feuchter die Luft ist; beim Auflösen des erzeugten Pulvers in Salzsäure oder Salpetersalzsäure bleibt Kohlenstoffmangan [Graphit?] in glänzenden Schuppen. Bachmann. — Beim Erhitzen des Mangans an der Luft erfolgt die Verwandlung in Oxyd-Oxydul schneller, jedoch nicht unter Feuerentwicklung; im Sauerstoffgas unter Erglühen des gepulverten Metalls. Zugleich erzeugt sich durch den vorhandenen Kohlenstoff kohlensaures Gas. Bachmann. — 2. Das durch schwaches Glühen erhaltene, nicht das dichtere, zuvor der Weifsglühhitze ausgesetzte oder nach (4) dargestellte Manganoxydul bräunt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Tagen; daran nicht bis zum Glühen erhitzt, oder, nur an einem Puncte mit einer glühenden Kohle berührt, verbrennt es, wie schon Scheele fand, unter fortschreitendem Erglimmen schnell zu Oxyd-Oxydul; das dichtere oxydirt sich bei schwacher Glühhitze, ohne Feuerentwicklung. Nach Arfvedson liefern hierbei 100 Th. Oxydul 107,04 bis 107,35 Th. Oxyd-Oxydul. — Das Oxydul, in Wasserdampf geglüht, wird unter Wasserstoffgasentwicklung zu Oxydoxydul. Regnault. — 3. Die höheren Oxydationsstufen reduciren sich bei starkem Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung zu rothem Oxyd.

Darstellung. 1. Man bereitet aus Braunstein reines schwefelsaures oder salzsaures Manganoxydul (s. diese Salze), fällt hieraus durch kohlensaures Alkali kohlensaures Oxydul und glüht dieses nach dem Waschen und Trocknen an der Luft. — 2. Man zieht aus dem gepulverten Braunstein durch verdünnte Salzsäure Unreinigkeiten, wie kohlensauren Kalk,

aus, mengt ihn dann mit der 4fachen Menge [dies ist zu viel] Vitriolöl, dampft zur Trockne ab, löst in Wasser, fällt aus dem Filtrate durch Hydrothion das Kupfer, verjagt aus dem Filtrate durch Kochen das Hydrothion, schlägt durch kohlensaures Kali eisenhaltiges kohlensaures Manganoxydul nieder, behandelt den gewaschenen Niederschlag mit überschüssiger wässriger Kleesäure, welche das Eisen löst, wäscht das zurückbleibende kleesaure Manganoxydul, trocknet es und glüht es an der Luft. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 40, 329; auch *Schw.* 56, 160).

Der Hausmannit kommt in spitzen quadratischen Oktaedern vor. *Fig.* 21 u. 22; e : e' = 105° 25'; e : e'' = 117° 54'; leichter nach p, unvollkommener nach e spaltbar. Spec. Gew. 4,72; Härte zwischen Flussspath und Feldspath. Braunschwarz, halbmetallglänzend, von braunem Pulver, welches sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst. HAIDINGER. — Das künstliche ist ein bald rothbraunes, bald zimmtbraunes, bei jedesmaligem Erhitzen schwarzes Pulver.

			ARFVEDSON.	BERZELIUS u. ARFVEDSON.	BERGMAN.	FORCHHAMMER.
3 Mn	84	72,41	72,77	72,74	74	70,4
4 O	32	27,59	27,23	27,26	26	29,6
Mn^3O^4	116	100,00	100,00	100,00	100	100,0

Oder:			ARFVEDSON.	Oder:		
MnO	36	31,03	31,068	2 MnO	72	62,07
Mn^2O^3	80	68,97	68,932	MnO^2	44	37,93
MnO,Mn^2O^3	116	100,00	100,000	$2\,MnO,MnO^2$	116	100,00

$Mn^3O^4 = 3 . 345,89 + 4 . 100 = 1437,67$. BERZELIUS.)

Im Hausmannit fand TURNER: Manganoxydoxydul 98,098, überschüssigen Sauerstoff 0,215, Baryt 0,111, Kieselerde 0,337, Wasser 0,435, nebst Spuren eines Chlormetalls; RAMMELSBERG fand: Manganoxydul 92,487, Sauerstoff 7,004, Baryt 0,150. (Verlust 0,359).

Zersetzungen. 1. Durch Weifsglühen mit Kohle zu Metall. 100 Th. Oxydoxydul geben im Kohlentiegel 73,4 Mangan. BERTHIER. — 2. Kochende concentrirte Salpetersäure zieht aus dem Oxydoxydul Manganoxydul, färbt es erst braun und verwandelt es endlich in schwarzes Hyperoxyd. BERTHIER. 100 Th. Oxydoxydul liefern beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure 47,93 Hyperoxydhydrat. FORCHHAMMER — Das von 100 Th. Manganoxyd-Oxydul erhaltene Hyperoxyd liefert durch Glühen nach BERTHIER 35, nach FORCHHAMMER 34,03 Manganoxyd-Oxydul; also werden durch die Salpetersäure ²⁄₃ des im Oxydoxydul enthaltenen Mangans als Oxydul gelöst. $Mn^3O^4 = 2\,MnO + MnO^2$. — 116 Th. Oxydoxydul geben mit kochender verdünnter Schwefelsäure (ungefähr 1 Th. Vitriolöl auf 11 Th. Wasser) eine Lösung von schwefelsaurem Oxydul und 44 Th. Hyperoxyd. TURNER. — 3. Erhitzte Salzsäure bildet mit dem Oxydoxydul salzsaures Oxydul unter Freiwerden von Chlor. Erhitztes Vitriolöl zersetzt es in schwefelsaures Oxydul und in Sauerstoffgas. Beim Erhitzen mit 2fach

schwefelsaurem Kali entwickeln 100 Th. Manganoxydoxydul 7,5658 Th Sauerstoffgas FORCHHAMMER.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Manganoxydoxydul-Hydrat.* — Durch Fällen eines Manganoxydoxydulsalzes durch wässriges Kali. — Braun.

b Mit Säuren zu *Manganoxydoxydulsalzen.* Das Manganoxydoxydul löst sich blofs in heifser sehr concentrirter Phosphorsäure und kalter concentrirter Schwefel-, Salz-, Klee- und Wein-Säure, in geringer Menge, ohne die Säure zu neutralisiren. Die Lösung in Phosphor- und Schwefelsäure ist colombinroth, die in den übrigen dunkelbraun Erhitzung und Zusatz von Wasser oder desoxydirenden Stoffen verwandeln diese Salze (das der Phosphorsäure ausgenommen) in Manganoxydulsalze mit stark vorherrschender Säure. — Vielleicht sind sie nur als Gemische von Oxydulsalzen und Oxydsalzen zu betrachten; doch scheint das Oxyd für sich nicht in Säuren löslich zu seyn.

C. *Manganoxyd.* Mn^2O^3.

Schwarzes Manganoxyd, Tritoxyde de Manganèse. — Findet sich als *Braunit.*

Bildung und Darstellung. 1. Bei längerem Dunkelrothglühen des Hyperoxyds oder des salpetersauren Oxyduls. — 2. Vielleicht auch beim längeren sehr schwachen Glühen des Mangans, Manganoxyduls oder Manganoxyd-Oxyduls an der Luft. — 3. Vielleicht bei einigen Zersetzungen des Manganoxyd-Oxyduls durch Säuren.

Der Braunit bildet spitze Quadratoktaeder. *Fig.* 21, 24, u. a. Gestalten; e : e' = 109° 53'; e : e'' = 108° 39'; spaltbar nach p. Spec. Gew. 4,82; härter als Feldspath. Halbmetallglänzend, braunschwarz; von gleich gefärbtem Pulver. HAIDINGER. — Das künstliche Oxyd ist ein schwarzes Pulver.

			BERZEL. u. ARFVEDSON	FORCH-HAMMER.	ARF-VEDSON.	JOHN.	H. DAVY.
2 Mn	56	70	70,35	70,4	70,76	71,33	71,43
3 O	24	30	29,65	29,6	29,24	28,67	28,57
Mn^2O^3	80	100	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

Oder:			Oder:			TURNER. *Braunit.*
MnO	36	45	2 MnO	72	90	86,94
MnO^2	44	55	O	8	10	9,85
			BaO			2,62
			SiO^2			Spur
			HO			0,95
$MnOMnO^2$	80	100		80	100	100,36

(Mn^2O^3 = 2 . 345,89 + 3 . 100 = 991,78. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich bei stärkerem Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung in Oxydoxydul. Der Sauerstoffverlust beträgt 3,05 Proc. FORCHHAMMER. — 2. Zerfällt beim

Kochen mit Salpetersäure in sich lösendes Oxydul und in zurückbleibendes Hyperoxyd. BERTHIER. Eben so beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. TURNER. — 3. Löst sich als Oxydul in erhitztem Vitriolöl unter Sauerstoffgasentwicklung, und in erhitzter Salzsäure unter Chlorentwicklung.

Verbindungen a. Mit Wasser: — *Manganoxydhydrat.* — Findet sich als *Manganit* oder *Glanzmangan.* — Wird erhalten: 1. Beim Aussetzen des Oxydulhydrats an die Luft. — 2. Nach BERTHIER, indem man durch in Wasser vertheiltes kohlensaures Manganoxydul Chlorgas leitet, so dass dieses nicht überschüssig ist, filtrirt, und das unzersetzte kohlensaure Manganoxydul durch kalte verdünnte Salpeter- oder Essig-Säure entzieht. Doch bleibt dem Oxydhydrat noch etwas Hyperoxydhydrat beigemengt

Das natürliche erscheint in grofsen, stahlgrauen, rhombischen Säulen, dem 2 u. 2gliedrigen Xsysteme angehörend; *Fig.* 61 u. a. Gestalten; $u : u^1 = 99° 40'$; spaltbar nach u, u^1, m und t, wenig nach p. Von 4,328 spec. Gewicht; von der Härte des Flussspaths. HAIDINGER. Von rothbraunem Pulver, welches kalte concentrirte Schwefelsäure nicht oder sehr wenig roth färbt. — Das künstliche Hydrat ist ein dunkelbraunes, lockeres, aus feinen Schuppen bestehendes, abfärbendes Pulver, welches im Wasserbade nicht an Volum abnimmt. — Zerfällt beim Kochen mit mäfsig concentrirter Salpetersäure in sich lösendes Oxydul und zurückbleibendes Hyperoxydhydrat. BERTHIER.

			Oder:			TURNER. Ilefeld.
2 Mn	56	62,92	2 MnO	72	80,90	80,92
3 O	24	26,97	O	8	8,99	8,98
HO	9	10,11	HO	9	10,11	10,10
Mn^2O^3,Aq	89	100,00		89	100,00	100,00

Oder:			ARFVEDSON. Undenäs.	BERZELIUS u. ARFVEDSON. Undenäs.	TURNER. Ilefeld.
2 Mn^3O^4	232	86,89	86,41	86,93	86,85
O	8	3,00	3,51	3,07	3,05
3 HO	27	10,11	10,08	10,00	10,10
$3(Mn^2O^3 + Aq)$	267	100,00	100,00	100,00	100,00

b. Durch Vermittlung anderer Salzbasen vereinigt sich das Manganoxyd mit einigen Säuren zu ebenfalls colombinrothen und sehr losen Verbindungen, den *Manganoxydsalzen,* aus welchen kohlensaurer Kalk nach FUCHS das Oxyd fällt.

Manganerze, welche auf 1 At. Mangan mehr als $1^1/_2$ und weniger als 2 At. Sauerstoff halten.

1. *Psilomelan, Hartmangan, schwarzer Glaskopf, Schwarzeisenstein.* — Amorph, derb oder tropfsteinartig, von 4,08 bis 4,36 spec. Gw.,

härter als Apatit, von muschligem Bruche, schwarz. — Ist vielleicht $MnO,2MnO^2$; doch ist öfters das MnO zum Theil durch KO, BaO, CaO CuO u. s. w. vertreten; auch kommt öfters Wasser darin vor, und bisweilen zeigt sich ein gröfseres Verhältniss von MnO^2, bei welchem man wegen des amorphen Zustandes des Minerals nicht entscheiden kann, ob es wesentlich oder beigemengt ist. Im Erdkobalt und Kupfermanganerz ist das MnO völlig durch CoO und CuO vertreten. s. diese. Auch hält manches Hartmangan Kohlenstoff, daher es beim Glühen im Anfange statt des Sauerstoffgases Kohlensäure liefert.

	WACKENRODER.	FUCHS.	RAMMELSBERG.	TURNER.	
	a	b	c	d	e
KO		4,5	3,05		
NaO		Spur	0,32		
BaO	1,1			16,365	16,69
CaO			0,38		
CuO			0,96		
Mn^3O^4	84,9	81,8	81,36	69,795	70,97
O	6,0	9,5	9,18	7,364	7,26
Fe^2O^3	4,5		1,43		
SiO^2	1,0	Spur	0,54	0,260	0,95
HO	2,5	4,2	3,39	6,216	4,13
	100,0	100,0	100,61	100,000	100,00

a ist von Ilmenau; — b aus dem Baireuthischen; er tritt an kochendes Wasser vor dem Glühen kein Kali ab, nach dem Glühen alles; — c von Horhausen; — d von Schneeberg; — e von Romanèche. Sieht man Eisenoxyd und Kieselerde als zufällig an, so gibt die Berechnung ungefähr folgende Formeln: a = $MnO,2MnO^2$; — b = $KO,3MnO,20MnO^2 + 4Aq$ = 1 Basis : $5MnO^2$: 1 Aq; — c = 6KO, 1NaO, 1CaO, 2CuO, 20MnO, $150MnO^2 + 30Aq$ = 1 Basis : $5MnO^2$: 1 Aq; — d und e = $BaO,2MnO, 6MnO^2 + 3Aq$ = 1 Basis : $2MnO^2$: 1 Aq. Hiernach bilden a, dann b und c und endlich d und e 3 verschiedene Arten.

2. *Warwicit.* — Krystallisch-blättrig, von 4,531 bis 4,623 spec. Gew., im Ansehen dem Manganit ähnlich, in der Härte und Farbe des Pulvers dem Pyrolusit.

			PHILLIPS	Oder:			TURNER.	
			a				b	c
4 Mn	112	63,27	63,0	4 Mn^3O^4	464	87,38	86,89	86,87
7 O	56	31,64	31,6	5 O	40	7,53	7,39	8,15
HO	9	5,09	5,4	3 HO	27	5,09	5,72	4,98
	177	100,00	100,0		531	100,00	100,00	100,00

$MnO,3MnO^2$ + Aq. — a und b ist von Warwickshire, c von Ilefeld. R. PHILLIPS und TURNER (*Phil. Mag. Ann.* 5, 209 u. 254; 6, 281; 7, 284).

D. *Manganhyperoxyd.* MnO^2.

Peroxyde de Manganèse. — Findet sich in der Natur als *Pyrolusit*, *Graubraunsteinerz*, *Weichmangan* oder *Braunstein*.

Darstellung. 1. Man kocht das Oxyd-Oxydul oder Oxyd mit concentrirter Salpetersäure. BERTHIER. — 2. Man erhitzt das salpetersaure Manganoxydul allmälig bis zum anfangenden Rothglühen, befreit den zerriebenen Rückstand durch kochende Salpetersäure von allem übrigen Oxydul, wäscht aus und erhitzt wiederum, mit grofser Vorsicht und unter be-

ständigem Umrühren, bis zum anfangenden Glühen. Berthier. — 3. Man erhitzt kohlensaures Manganoxydul an der Luft bis zu 260°, und entzieht das übrig gebliebene kohlensaure Oxydul durch sehr verdünnte kalte Salzsäure, wobei nach Forchhammer das Hyperoxyd zurückbleibt. — 4. Man erhitzt kohlensaures Manganoxydul behutsam mit geschmolzenem chlorsauren Kali, und wäscht nach dem Erkalten aus. Göbel (*Schw.* 67, 77). — 5. Eine auch sehr verdünnte Lösung eines Manganoxydulsalzes setzt, wofern sie kein Eisen hält, im Kreise einer auch schwachen Volta'schen Säule an der positiven Elektrode Hyperoxyd ab. Fischer (*Kastn. Arch.* 16, 219).

Der Pyrolusit hat dieselbe Krystallform, wie der Manganit. Er scheint aus diesem durch Aufnahme von Sauerstoff und Verlust von Wasser entstanden zu sein, denn viele Krystalle sind aufsen Pyrolusit und innen Manganit Haidinger (*Pogg.* 11, 374). Der Pyrolusit ist etwas weicher, als der Manganit, von 4,7 bis 4,94 spec. Gew., stahlgrau ins Eisenschwarze und von grauem Pulver. — Das künstliche Hyperoxyd ist schwarz, metallglänzend, hart und zusammenhaltend. Berthier.

			Forchhammer.	Berzelius u. Arfvedson.
Mn	28	63,64	63,65	64,02
2 O	16	36,36	36,35	35,98
MnO^2	44	100,00	100,00	100,00

Oder:			Turner. Elgersburg.	Turner. Ilefeld.
Mn^3O^4	116	87,88	86,06	85,62
2 O	16	12,12	11,78	11,60
BaO			0,53	0,66
SiO^2			0,51	0,55
HO			1,12	1,57
CaCl				Spur
3 MnO^2	132	100,00	100,00	100,00

(MnO^2 = 345,89 + 2 . 100 = 545,89. Berzelius.)

Der Pyrolusit hält häufig Manganit, Psilomelan (und damit Baryt, Kupferoxyd u. s. w.), Eisenoxyd, Alaunerde, Quarz u. kohlensauren Kalk beigemengt; auch salz- und schwefelsauren Kalk, daher nach R. Phillips (*Phil. Mag. Ann.* 1, 314) der nicht zuvor mit Wasser gewaschene Braunstein öfters mit Vitriolöl Chlor entwickelt; in andern Fällen jedoch rührt das Chlor von der Salzsäure im Vitriolöl her (I, 621 — 622).

Zersetzungen. 1. Verliert schon beim schwachen Glühen einen Theil seines Sauerstoffs in Gasgestalt und wird zu Manganoxyd; beim stärkeren Glühen $^2/_3$ At. oder 12,12 Procent (nach Berthier 11,8 bis 12 Proc.), Manganoxyd-Oxydul lassend. — 2. Lässt beim Glühen im Kohlentiegel 82 Proc. Oxydul. Berthier. — 3. Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefel in schwefligsaures Gas und in Manganoxydul-Schwefelmangan. — 4. Entwickelt mit Vitriolöl beim Erwärmen zuerst $^1/_4$ seines Sauerstoffs unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxyd (vgl. Hess, *Pogg.* 52, 116), dann bei stärkerer Hitze

noch ¼, während schwefelsaures Manganoxydul bleibt (*Schema* 16). Löst sich sehr langsam in kochender concentrirter Schwefelsäure als Oxydul, unter Sauerstoffgasentwicklung. — 5. Löst sich in erhitzter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor (I, 717) und Bildung von Chlormangan oder salzsaurem Manganoxydul (*Schema* 64 u. 73). — 6 Löst sich in wässriger schwefliger Säure unter Bildung von unterschwefelsaurem (I, 614) und von schwefelsaurem Manganoxydul ($MnO^2 + SO^2 = MnO,SO^3$); in wässriger salpetriger Säure von salpetersaurem Manganoxydul; ähnlich wirkt nach Kastner (*Kastn. Arch* 26, 165) Stickoxydgas bei Gegenwart von Wasser. Bei Gegenwart von organischen Materien, wie Kleesäure, Zucker u. s. w., deren Kohlenstoff das zweite At. Sauerstoff des Hyperoxyds aufnimmt, erfolgt die Auflösung in Salpetersäure und Schwefelsäure leichter. — 7. Beim Glühen mit Kalihydrat bei abgehaltener Luft entsteht mangansaures Kali und Manganoxyd. Forchhammer, Mitscherlich.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Manganhyperoxyd-Hydrat.*

α. Viertelgewässert. — $4MnO^2,HO$. — Man kocht das Manganoxydhydrat oder das Manganhyperoxydhydrat γ mit mäfsig concentrirter Salpetersäure, wäscht aus und trocknet im Wasserbade. — Braunschwarze, dichte, zähe Klumpen, von erdigem Bruche. Berthier.

			Oder:			Berthier.	Rammelsberg.
$4 MnO^2$	176	95,13	$4 Mn^3O^4$	464	83,60	84,0	84,1
HO	9	4,87	8 O	64	11,53	11,5	11,3
			3 HO	27	4,87	4,5	4,6
	185	100,00		555	100,00	100,0	100,0

β Drittelgewässert. — $3 MnO^2,HO$. — Fällt aus der Lösung des bromsauren Manganoxyduls in kurzer Zeit von selbst als schwarzes Pulver nieder; schon bei 200° alles Wasser verlierend. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 67).

			Oder:			Rammelsberg.
$3 MnO^2$	132	93,62	Mn^3O^4	116	82,27	93,76
HO	9	6,38	2 O	16	11,35	
			HO	9	6,38	6,24
	141	100,00		141	100,00	100,00

γ. Halbgewässert. — $2MnO^2,HO$. — 1. Man leitet durch, in Wasser vertheiltes, kohlensaures Manganoxydul Chlorgas anhaltend und in grofsem Ueberschuss, so dass die Flüssigkeit nach 24 Stunden noch freies Chlor hält, entzieht das etwa noch beigemengte kohlensaure Oxydul durch kalte schwache Essigsäure oder Salpetersäure, wäscht und trocknet. — 2. Man fällt ein Manganoxydulsalz durch Chlornatron oder Chlorkalk, wäscht aus und trocknet. R. Phillips

(*Phil. Mag. Ann.* 5, 216), E. Dingler (*Kastn. Arch.* 18, 252), Winkelblech (*Ann. Pharm.* 13, 262). — Das von Pelouze aus Manganoxydulsalzen durch unterchlorige Säure gefällte schwarze Hydrat ist wohl dasselbe. — Dunkelbraunes, lockeres, abfärbendes, aus glänzenden Blättchen bestehendes Pulver, im Wasserbade nicht zusammenbackend. Berthier. Rothbraune, leicht zerreibliche Masse. Winkelblech. Entwickelt in der dunklen Glühhitze zu gleicher Zeit Wasser und Sauerstoffgas. Wird durch Kochen mit mäfsig starker Salpetersäure, welche unter Sauerstoffgasentwicklung etwas Oxydul löst, zu α. Berthier. Löst sich durchaus nicht in kochender Salpetersäure; zersetzt sich mit Kleesäure rasch, unter starker Wärmeentwicklung. Winkelblech.

			Oder:			Winkelblech.	Berthier.	Dingler.
$2MnO^2$	88	90,72	$2Mn^3O^4$	232	79,72	90,49	77	77
HO	9	9,28	4 O	32	11,00		11	11
			3 HO	27	9,28	9,40	12	12
	97	100,00		291	100,00	99,89	100	100

Ist nach Berthier und Dingler, welcher das Hydrat vor der Analyse bei 100° trocknete, nicht $2MnO^2,HO$, sondern $3MnO^2,2HO$.

δ. *Einfachgewässert.* — MnO^2,HO. — 1. Man kocht Manganoxydhydrat mit verdünnter Salpetersäure. Forchhammer. — 2. Man kocht mangan- oder übermangan-saures Kali mit überschüssiger Schwefel- oder Salpeter-Säure bis zum Niederfallen des Hydrats. Mitscherlich. — Nach (2) braunschwarz, liefert mit wässriger schwefliger Säure fast blofs unterschwefelsaures und nur wenig schwefelsaures Manganoxydul. Mitscherlich.

			Oder:			Mitscherlich.
MnO^2	44	83,02	Mn^3O^4	116	72,96	72,57
HO	9	16,98	2 O	16	10,06	9,88
			3 HO	27	16,98	17,55
	53	100,00		159	100,00	100,00

Manganerze, welche vorzüglich Hyperoxyd-Hydrat enthalten.

Hierher gehört das meiste *Wad*. Die veränderlichen Beimengungen von einer niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans (Oxydoxydul oder Oxyd), so wie von Baryt, Eisenoxyd u. s. w. erlauben keine stöchiometrische Berechnung dieser nicht rein krystallisirten Mineralien. Es genüge daher die Zusammenstellung einiger Analysen:

	Turner.	
	a	b
Mn^3O^4	79,12	87,245
O	8,82	9,675
HO	10,66	3,080
BaO	1,40	Spur
	100,00	100,000

	Berthier.		
	c	d	e
MnO	62,4	68,9	46,5
O	12,8	11,7	7,1
HO	15,8	12,4	8,8
Fe^2O^3	6,0	7,0	3,6
Thon	3,0		
Quarz			33,6
	100,0	100,0	99,6

a ist Wad von Upton Pyne; aus locker vereinigten braunen Schuppen bestehend, von 2,314 spec. Gew.; ihm ähnlich verhält sich in Eigenschaften und Zusammensetzung das Wad von Hüttenberg in Kärnthen, aus dem Nassauischen und von Elbingerode; der Sauerstoff bei a reicht nicht hin, um alles Manganoxydoxydul in Hyperoxyd zu verwandeln. — b ist ochriges Wad; vielleicht ein Gemenge von Oxydhydrat und wasserfreiem Hyperoxyd, und dann nicht hierher gehörig. Turner (*N. Edinb. J. of Sc.* 2, 213). — c kommt zu Grosvi in braunschwarzen matten Knollen vor, von rothbraunem Pulver; verliert beim Glühen 24 Proc. Wasser und Sauerstoff, löst sich langsam in Vitriolöl mit violetter Farbe; entwickelt mit Salzsäure schon in der Kälte, leichter, als anderer Braunstein, Chlor. — d, Wad von Vicdessos, warzig, leicht, zart, stark abfärbend, wurde vor der Analyse durch kalte Essigsäure vom beigemengten kohlensauren Kalk befreit; verliert beim Glühen 19 Proc Sauerstoff und Wasser. = e aus Graubündten, derb, von dichtem körnigen Bruche, theils metallglänzend und schwarz, theils matt und braun. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 51, 91).

E. *Mangansäure.* MnO^3.

Acide Manganique.

Bildung. 1. Beim Glühen des Mangans oder eines seiner Oxyde mit einem fixen Alkali bei Zutritt von Luft oder Gegenwart von chlorsaurem Kali, oder mit einem salpetersauren fixen Alkali. Manganhyperoxyd bildet mit Kalihydrat auch bei abgehaltener Luft mangansaures Kali, indem ein Theil des Hyperoxyds in Oxyd übergeht.

Nicht für sich bekannt.

Berechnung nach Mitscherlich.			Forchhammer.
Mn	28	53,85	50,8
3 O	24	46,15	49,2
MnO^3	52	100,00	100,0

$MnO^3 = 345,89 + 3 . 100 = 645,89$. Berzelius.

Verbindungen. — Mit Salzbasen zu *mangansauren Salzen, Manganates.*. Man kennt fast blofs die Verbindungen mit Kali, Natron, Baryt und Strontian, die man nach der bei der Bildung der Mangansäure angegebenen Weise erhält. Sie sind dunkelblaugrün. Sie verpuffen auf glühenden Kohlen. Die beiden erstern sind in Wasser löslich, mit sattgrüner Farbe. Die Lösung hält sich bei Ueberschuss von Alkali; wenn dieses fehlt, so röthet sie sich um so schneller, je mehr Wasser vorhanden ist, und je leichter Kohlensäure der Luft an das Alkali treten kann. Hierbei zerfällt das mangansaure Alkali in übermangansaures, welches mit rother Farbe gelöst bleibt, in freies oder kohlensaures Alkali und in niederfallendes Hyperoxydhydrat. $3(KO,MnO^3) = KO,Mn^2O^7 + MnO^2 + 2 KO$. Zusatz einer Säure bewirkt diese Zersetzung und rothe Färbung augenblicklich; bei der Salzsäure geht diese bald in die braune über, durch Bildung von salzsaurem Manganoxyd Schweflige Säure und Hydrothion entfärben die grüne Lösung durch Desoxydation der Säure.

F. *Uebermangansäure.* Mn^2O^7.

Oxymangansäure, Acide oxymanganique.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung der mangansauren Salze. (s. oben). — 2. Beim Zusammentreffen von Chlor mit einem Oxyde des Mangans und einem wässrigen fixen Alkali. Wenn daher bei der Bereitung des chlorsauren Kalis mit dem Chlorgase Chlormangan in das wässrige kohlensaure Kali herübergerissen wird, so färbt sich die Flüssigkeit roth. — 3. Bei der Digestion der mit einem Manganoxydulsalze gemischten Schwefelsäure mit Bleihyperoxyd. FORCHHAMMER.

Nicht für sich bekannt.

Berechnung nach	MITSCHERLICH.	FORCHHAMMER.		UNVERDORBEN.	FROMHERZ.
2 Mn	56	50	43,1	58,74	59,45
7 O	56	50	56,9	41,26	40,55
Mn^2O^7	112	100	100,0	100,00	100,00

(Mn^2O^7 = 2 . 345,89 + 7 . 100 = 1391,78. BERZELIUS.)

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Wässrige Uebermangansäure.*

Darstellung. — 1. Man fällt aus wässrigem übermangansauren Baryt durch eine angemessene Menge Schwefelsäure den Baryt, und decanthirt. MITSCHERLICH. — 2. Man leitet durch, in 30 Th. Wasser vertheilten, mangansauren Baryt unter öfterem Schütteln kohlensaures Gas, bis die grüne Farbe des Pulvers in Braun übergegangen ist. (Gemenge von kohlensaurem Baryt, Manganhyperoxydhydrat und etwas unzersetztem mangansauren Baryt.) Man kocht die decanthirte dunkelviolette Flüssigkeit, welche, neben der Uebermangansäure, sauren übermangansauren und sauren kohlensauren Baryt hält, ¼ Stunde lang, zur Entwicklung der Kohlensäure und Fällung des kohlensauren Baryts, decanthirt, fällt den wenigen, in der Uebermangansäure gelösten Baryt durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, decanthirt, kocht die Flüssigkeit auf ¾ ein und giefst sie vom niedergefallenen Manganhyperoxydhydrat ab. FROMHERZ. Lässt man dieses im Vacuum über Vitriolöl verdunsten, so bleibt braunes Oxyd; aber nach dem Abdampfen bei gelinder Wärme liefert sie beim Erkalten dunkelcarminrothe feine Nadeln, 8,411 Proc. Wasser haltend, welche FROMHERZ als krystallisirte Uebermangansäure betrachtet. MITSCHERLICH und WÖHLER halten diese Krystalle für sauren übermangansauren Baryt, sofern die reine Uebermangansäure beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zersetzt werde, und sich nicht krystallisch erhalten lasse. (*Pogg.* 25, 297; 31, 677; 32, 80.) Andrerseits ist das Dasein eines krystallisirten sauren übermangansauren Baryts unwahrscheinlich; und neutraler würde sich im Vacuum nicht zersetzen. Der Gegenstand verdient wiederholte Prüfung. — 3. Man fällt die grüne Lösung des mineralischen Chamäleons durch salpetersaures Bleioxyd, und zersetzt den gewaschenen, aber nicht getrockneten Niederschlag, welcher aus Manganoxyd und Bleihyperoxyd besteht, durch eine unzureichende Menge eines Gemisches von 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser durch längere Digestion. FORCHHAMMER.

Die meiste Mangansäure zersetzt sich hierbei, besonders, sobald die Schwefelsäure völlig vom Bleioxyd aufgenommen worden ist. FROMHERZ. — 4. HÜNEFELD (*Schw.* 60, 133) zersetzt mangansauren Baryt durch Phosphorsäure. Hier möchte die Beimischung von Phosphorsäure und Baryt kaum zu vermeiden sein.

Eigenschaften. Prächtig gefärbte Flüssigkeit, bei auffallendem Lichte dunkelkarminroth, bei durchfallendem dunkelviolett, bei gröfserer Verdünnung röthlichblau, bei noch gröfserer karminroth. Die Säure färbt grofse Mengen Wasser noch deutlich roth. FROMHERZ. Geruchlos, schmeckt zuerst süfslich, dann bitter und herb, FROMHERZ; schmeckt scharf und widrig, FORCHHAMMER; bräunt die Haut, röthet nicht Lackmus, FROMHERZ; zerstört die Farbe von Lackmus und Curcuma-Papier unter Bräunung desselben, durch Absatz von Hyperoxydhydrat, FORCHHAMMER, MITSCHERLICH.

Zersetzungen. 1. Die wässrige Lösung lässt am Lichte oder beim Erhitzen Manganoxyd fallen, und wird bei 45° theilweise, bei 100° vollständig zersetzt, um so schneller, je verdünnter, während eine concentrirte Lösung mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung gekocht werden kann. FROMHERZ. Die Lösung zersetzt sich langsam bei ungefähr 20°, rasch zwischen 30 und 40° in Sauerstoffgas und niederfallendes Manganhyperoxydhydrat, beim Kochen vollständig. MITSCHERLICH. FORCHHAMMER bemerkte bei Einwirkung des Sonnenlichts oder beim Abdampfen einen elektrischen Geruch [Ozon?]. — 2. Viele Materien entziehen der wässrigen Mangansäure bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff und schlagen Manganoxyd-Oxydul-Hydrat [oder Manganhyperoxydhydrat?] daraus nieder. Wasserstoffgas, durch die Lösung geleitet, schnell, unter Wasserbildung; frischgeglühte Kohle schnell, ohne Gasentwicklung; Phosphor allmälig und Phosphorwasserstoffgas sogleich, unter Bildung von Phosphorsäure; Schwefel in einigen Tagen, unter Bildung von Schwefelsäure; Hydrothion im Ueberschuss unter Fällung von Schwefelmilch und Bildung von Wasser und Schwefelsäure, welche etwas Manganoxydul löst (wenig Hydrothion bewirkt braune Färbung, worauf nach einigen Minuten braunes Oxyd niederfällt und eine blass rosenrothe Flüssigkeit entsteht); Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Kohlensäure; Iod, bei mäfsiger Wärme, unter Bildung von Iodsäure; Zink und Eisen zersetzen die Säure in wenigen Tagen; Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber in 4 Wochen, sich in Oxyd verwandelnd; Chromoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxydul, Manganoxydul, gelbes und rothes Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxydul und Quecksilberoxydul (meistens im gewässerten Zustande angewandt), sich höher oxydirend; arsenige Säure, sich in Arsensäure verwandelnd, wobei jedoch die Flüssigkeit braun bleibt; ölerzeugendes Gas sogleich, unter Bildung von Kohlensäure und wahrscheinlich auch von Wasser; Weingeist und Aether, wie es scheint, Kohlenoxydgas entwickelnd; Zucker, Gummi, Holzfaser, Papier, Kohlensäure erzeugend; Campher, Terpenthinöl (dieses schnell), Terpenthin, Kolophonium, Baumöl, ohne Gasentwicklung, also wohl unter Wasserbildung; auch Talgsäure, Oelsäure, Morphium, Gallenstoff, Blutroth, Leim, Eiweifs und Faserstoff fällen aus der Uebermangansäure braunes Oxyd. FROMHERZ. — Schwefelsaure Indiglösung, so wie Aufgüsse von Galläpfeln, Safran, Blauholz, Fernambuk, Krapp, Cu-

zian, Columbo, Rhabarber, Quassia, Aloe, China werden braun gefärbt und ihr Farbstoff wird zerstört. Fromherz. — 3. Andere Materien verwandeln durch stärkere Entziehung von Sauerstoff die Mangansäure vollständig in Manganoxydul, welches dann gelöst bleibt. So: schweflige und salpetrige Säure augenblicklich, unter Bildung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Manganoxydul; Hydriod, eine röthlichbraune Flüssigkeit erzeugend, welche Hydriod-Manganoxydul nebst freiem Iod enthält (bei weniger Hydriod fällt braunes Oxyd nieder und die braune Flüssigkeit hält freies Iod); Salzsäure, unter Bildung von salzsaurem Oxydul und Freiwerden von Chlor; Chlorschwefel schnell, unter Fällung von Schwefel und Erzeugung von schwefelsaurem Oxydul; Klee-, Wein- und Essig-Säure, ein Oxydulsalz bildend, Fromherz (nach Unverdorben wirkt Essigsäure nicht, nach m. Vers. sehr langsam). — Nicht zersetzend auf die Mangansäure wirken: Zinn, Chlor, Kohlensäure, Boraxsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure und Arsensäure, Fromherz, und Bromsäure, Rammelsberg.

b. Mit Salzbasen zu *übermangansauren Salzen, Oxymanganates*. Die Verbindungen mit Kali und Natron entstehen durch freiwillige Zersetzung des in Wasser gelösten mangansauren Alkali's. Die meisten übrigen erhält man durch Sättigung der wässrigen Uebermangansäure mit solchen Basen, welche keine Neigung haben, sich höher zu oxydiren; oder, nach Mitscherlich, durch Zusammenreiben des feingepulverten übermangansauren Silberoxyds mit gelösten salzsauren Salzen und Decanthiren vom Chlorsilber. Alle Filtration ist wegen der desoxydirenden Wirkung des Papiers zu vermeiden. — Die übermangansauren Salze sind in trocknem Zustande dunkelroth oder braunschwarz. Sie verpuffen mit brennbaren Körpern gleich den salpeter- und chlor-sauren Salzen, zum Theil schon beim Reiben, wobei die Säure meistens in Oxydul verwandelt wird. Schwefelsäure, oder Phosphorsäure scheiden die Uebermangansäure von den Salzbasen ab; dieselbe zerfällt jedoch bald in Sauerstoffgas und niederfallendes Hyperoxyd. Chevillot u. Edwards. Salzsäure scheidet unter Chlorentwicklung Manganoxyd oder Hyperoxyd ab, welches sich beim Erwärmen unter neuer Chlorentwicklung als Oxydul löst. — Alle übermangansaure Salze sind in Wasser löslich, und viele sind zerfliefslich; am schwierigsten löslich ist das übermangansaure Silberoxyd, daher es beim Vermischen einer concentrirten Lösung eines andern übermangansauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd gröfstentheils, und zwar krystallisch niederfällt. Mitscherlich. Die wässrige Lösung der übermangansauren Salze hat, wie die der Uebermangansäure, eine intens rothe, auch bei grofser Verdünnung noch bemerkliche Farbe. Sie wird fast durch alle die Stoffe zersetzt und entfärbt, welche die wässrige Mangansäure zersetzen, und unter (2) und (3) angeführt sind. Fromherz. Ammoniak entfärbt sie sogleich unter Stickgasentwicklung; organische Farbstoffe werden dadurch langsamer zerstört, als durch die freie

Säure. Mitscherlich. Schweflige und phosphorige Säure entfärben die Salze rasch unter Bildung von Manganoxydulsalzen. Hydrothion fällt ein helles Gemenge von Schwefel und gewässertem Schwefelmangan; überschüssiges Hydrothion-Ammoniak fällt fleischrothes gewässertes Schwefelmangan. H. Rose. — Uebermangansaures Kali gibt keinen Niederschlag mit den Salzen des Baryts, der Bitter- und Alaun-Erde, des Titan-, Uran-, Zink-, Kadmium-, Zinn-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber-, Gold- und Platin-Oxyds, dagegen mit solchen Salzen, deren Basis Bestreben hat, Sauerstoff aufzunehmen, wie mit denen des Chromoxyds, welches zu Chromsäure wird, und des Manganoxyduls, Zinnoxyduls, Bleioxyds, Eisenoxyduls und Quecksilberoxyduls, unter Fällung eines Gemenges oder Gemisches von Manganoxyd und dem andern höher oxydirten Metalloxyd. Fromherz.

Mangan und Kohlenstoff.

A. *Kohlen-Mangan?* — a. Alles durch Kohle reducirte Mangan hält etwas Kohlenstoff, der beim Auflösen in Säuren als schwarzes Pulver zurückbleibt. — b. Beim Glühen von Schwefelcyan-Mangan bleibt MnC, und beim Glühen von Cyan-Mangan bleibt MnC^2 als zartes, leicht verbrennliches Pulver, oder, wenn man sehr behutsam erhitzt, in farblosen glänzenden Oktaedern [?]. Brown (*J. pr. Chem.* 17, 492). — c. *Mangangraphit.* — Bildet sich bei anhaltendem Schmelzen des Mangans im Kohlentiegel; auch ist nach Wollaston mancher sich aus übergarem Gusseisen abscheidende Graphit Kohlenmangan. Stärker glänzend, als anderer Graphit; von blättrigem Gefüge, schreibend. John. [Wohl blofs Kohlenstoff mit zufällig anhängendem Mangan.]

B. *Kohlensaures Manganoxydul.* — Findet sich natürlich als *Manganspath.* — Xsystem 3 u. 3gliedrig. Stumpfes Rhomboeder. *Fig.* 141, 143, 135. $r^1 : r^3$ oder r^5 (*Fig.* 141) = 73° 9'; $r^3 : r^5$ = 106° 51'; leicht spaltbar nach r. Spec. Gew. 3,55 bis 3,59. Von der Härte des Flussspathes. Durchscheinend, rosenroth, perlglänzend. Verknistert beim Glühen, wird grüngrau und schwärzt sich dann bei Luftzutritt, durch Bildung von Oxydoxydul; lässt, bei abgehaltener Luft geglüht, grüngraues Oxydul. Verwandelt sich nach Wöhler, in einem Strom von Chlorgas geglüht, unter Freiwerden der Kohlensäure in ein krystallisches Gemenge von Chlormangan und Manganoxydoxydul; $4(MnO,CO^2) + Cl = MnCl + Mn^3O^4 + 4CO^2$. Löst sich sehr langsam in kalter, rasch in warmer Salzsäure.

				Stromeyer.		
				Kapnik.	Nagyag.	Freiberg.
MnO	36	62,07	CaO,CO^2	6,05	10,58	13,08
CO^2	22	37,93	MgO,CO^2	3,31	2,43	7,26
			MnO,CO^2	89,92	86,64	73,70
			FeO,CO^2			5,76
			HO	0,44	0,31	0,05
MnO,CO^2	58	100,00		99,72	99,96	99,85

Halbgewässert. — Man fällt wässriges schwefel- oder salz-saures Manganoxydul durch einfach- oder zweifach-kohlensaures Kali oder Natron, wäscht mit ausgekochtem, dann erkaltetem Wasser aus, und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. — Beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser und Trocknen in der Luft verwandelt sich ein Theil des Salzes in Manganoxydhydrat,

welches ihm eine bräunlichrothweifse Färbung ertheilt. — Schneeweifses, zartes, geschmackloses, luftbeständiges Pulver. — Färbt sich beim Erhitzen an der Luft bis zum Glühen zuerst schwarz, dann braun, durch Bildung von Oxydoxydul. Liefert beim Glühen mit 2 Th. Schwefel schwefligsaures und kohlensaures Gas, wenig schwefelsaures Manganoxydul und viel Schwefelmangan, welches mit um so weniger Manganoxydul verbunden ist, je allmäliger erhitzt wurde. Arfvedson. Wird durch wässriges Chlor unter Entwicklung der Kohlensäure zuerst in Manganoxydhydrat, dann, bei mehr Chlor, in Manganhyperoxydhydrat verwandelt. Berthier. Bildet beim Kochen mit wässrigem Chlorkalk zuerst Manganoxydoxydul, dann plötzlich wasserfreies Manganhyperoxyd, neben etwas übermangansaurem Kalk, der die Flüssigkeit purpurroth färbt. Böttger (*Beiträge* 2, 12). — Wird durch kochendes Kali, welches alle Kohlensäure entzieht, zu Manganoxydulhydrat. Gm. — Löst sich im so eben gefällten Zustande in wässrigen Ammoniaksalzen, Wittstein; wenn es einige Zeit gefällt war, nach Wittstein langsam, nach Brett nicht. Löst sich in 7680 Th. reinem Wasser, in 3840 Th. wässriger Kohlensäure. John.

			Ure.	Turner.	John.	Forchhammer
2 MnO	72	57,6	57,3	56,853	55,84	51,755
$2 CO^2$	44	35,2	35,4	34,720	34,16	33,050
HO	9	7,2	7,3	8,427	10,00	13,520
$2(MnO, CO^2)+Aq$	125	100,0	100,0	100,000	100,00	98,325

Das von Ure analysirte Salz war an der Luft bei 88°, das von Turner war im Vacuum über Vitriolöl getrocknet.

Mangan und Boron.

Boraxsaures Manganoxydul. — Borax gibt mit Manganoxydulsalzen einen weifsen Niederschlag; dieser erzeugt sich nicht, wenn zugleich ein Bittererdesalz vorhanden ist, so wie auch der erzeugte Niederschlag in wässriger schwefelsaurer Bittererde löslich ist. Berzelius. — 6fach-boraxsaures Kali fällt nicht die Manganoxydulsalze. Laurent.

Mangan und Phosphor.

A. *Phosphormangan.* — a. Durch Glühen des Mangans mit gleichviel Phosphorglas (mit oder ohne 1/16 Kohlenstaub), oder durch Aufstreuen von Phosphor auf glühendes Mangan, erhält man eine weifse, metallglänzende, spröde Masse, von körnigem Gefüge, leichtflüssiger als Mangan, und an der Luft unveränderlich. Pelletier. — b. Leitet man über erwärmtes Chlormangan Phosphorwasserstoffgas, und zieht aus der Masse das unzersetzt gebliebene Chlormangan durch Wasser aus, so bleibt schwarzes, metallglänzendes Phosphormangan, vor dem Löthrohr kein Phosphorflamm-

chen zeigend, und nicht in Salzsäure löslich. H. Rose (*Pogg.* 24, 335).

B. *Unterphosphorigsaures Manganoxydul.* — Man kocht wässrigen unterphosphorigsauren Kalk längere Zeit mit überschüssigem kleesauren Manganoxydul. Das Filtrat liefert beim Verdunsten eine amorphe Masse, welche beim Erhitzen unter Aufblähen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. H. Rose (*Pogg.* 12, 87).

C. *Phosphorigsaures Manganoxydul.* — Dreifachchlorphosphor, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt, gibt mit salz- und schwefel-saurem Manganoxydul, falls dieses nicht vorwaltet, einen röthlichweifsen Niederschlag, nach dem Trocknen dem nicht pulverigen getrockneten Alaunerdehydrat ähnlich.

			H. Rose.
2 MnO	72	49,52	50,19
PO^3	55,4	38,10	38,02
2 HO	18	12,38	11,79
$2MnO, PO^3 + 2Aq$	145,4	100,00	100,00

Durch stärkeres Austrocknen lässt sich 1 At. Wasser aus dem Salze austreiben. H. Rose.

Das Salz, in einer Retorte geglüht, zeigt öfters plötzliche Feuerentwicklung, desto eher, je besser es zuvor getrocknet war; hierbei entwickelt es Wasserstoffgas, um so mehr mit Phosphor beladen, je trockner das Salz war, doch sich nicht entzündend; zugleich sublimirt sich eine Spur Phosphor, und es bleibt ein Rückstand, welcher, aufser 1 bis 3 Proc. schwarzbraunem Phosphoroxyd, aus phosphorsaurem Manganoxydul besteht. Hierin kommen auf 1 At. Phosphorsäure mehr als 2 und weniger als 3 At. Manganoxydul; wenn das Salz nach dem Trocknen destillirt wird, hält der Rückstand weniger Phosphorsäure, wenn es noch feucht destillirt wird, lässt es keinen Phosphor sublimiren, und der Rückstand hält weniger Phosphoroxyd und mehr Phosphorsäure. — 100 Th. Salz, mit Salpetersaure abgedampft und geglüht, lassen 99,24 Th. geglühtes phosphorsaures Manganoxydul. An die Stelle von 2 At. Wasser treten 2 At. Sauerstoff. — Das Salz löst sich schwierig in Wasser; es löst sich in wässrigem salz- oder schwefel-sauren Manganoxydul. H. Rose (*Pogg.* 9, 33 u. 224).

D. *Phosphorsaures Manganoxydul.* — Bildet sich beim Vermischen des schwefelsauren Manganoxyduls mit phosphorsaurem Natron als ein weifser Niederschlag. Kochendes wässriges Kali entzieht ihm alle Phosphorsäure. Wasser löst es sehr wenig; wässriges kohlensaures Ammoniak etwas mehr, lässt es aber beim Kochen wieder fallen. Berzelius. Löst sich theilweise in wässrigem salz- oder salpeter-sauren Ammoniak, Brett; auch in schwefel- und bernstein-saurem Ammoniak, jedoch mit einer, auch beim Erhitzen bleibenden Trübung; die Lösung in kohlensaurem Ammoniak trübt sich

erst nach einiger Zeit, und noch stärker beim Erhitzen, WITTSTEIN.

E. *Metaphosphorsaures Manganoxydul.* — Wird aus seiner Auflösung in Salpetersäure durch Hydrothion-Ammoniak unverändert gefällt, ohne Bildung von Schwefelmangan. OTTO.

F. *Phosphorsaures Manganoxyd.* — Manganoxydoxydul oder Braunstein, mit concentrirter Phosphorsäure beinahe bis zum Glühen erhitzt, liefert eine in der Hitze halbflüssige, beim Erkalten feste, lebhaft violette Masse. Dieselbe gibt mit Wasser eine colombinrothe Lösung, die durch Vermischen mit viel Wasser nicht zersetzt, aber durch Hydrothion und schweflige Säure sogleich entfärbt wird. Bei längerem Stehen setzt sie hellbraunrothe Krystallkörner ab. — Beim Erhitzen des Manganoxydoxyduls oder Braunsteins mit überschüssiger Phosphorsäure bis zum Glühen bleibt eine pfirsichblüthrothe, nicht in Wasser lösliche Masse, aus welcher Kalilauge braunes Oxyd scheidet, wohl metaphosphorsaures Manganoxyd. GM.

Mangan und Schwefel.

A. *Schwefel-Mangan.* — Findet sich in der Natur als *Schwarzerz* oder *Manganglanz.* — 1. Man leitet über erhitztes Manganoxydul oder schwefelsaures (oder kohlensaures, FELLENBERG) Manganoxydul so lange Hydrothiongas, als sich Wasser erzeugt. ARFVEDSON. — 2. Man fällt ein Manganoxydulsalz durch Hydrothionammoniak, und erhitzt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in einem Strom von trocknem Hydrothiongas so lange, als noch Wasser und Schwefel fortgeht. BERZELIUS. — 3. Man erhitzt Braunstein oder kohlensaures Manganoxydul mit Schwefel. Das so Erhaltene enthält etwas schwefelsaures Oxydul und aufserdem um so mehr Manganoxydul-Schwefelmangan, je schneller die Erhitzung statt fand; doch wird beim mehrmaligen Glühen mit frischem Schwefel das Manganoxydul fast gänzlich in Schwefelmangan verwandelt. ARFVEDSON. — 4. Man erhitzt schwefelsaures Manganoxydul, entweder mit ⅙ Kohle gemengt, oder in einem Kohlentiegel befindlich, bis zum Weifsglühen. DÖBEREINER (*Schw.* 14, 208), BERTHIER. Hier kann ebenfalls Manganoxydul-Schwefelmangan beigemengt sein.

Das natürliche Schwefelmangan krystallisirt in eisenschwarzen Würfeln, nach den Würfelflächen spaltbar, härter als Kalkspath, von 4,0 spec. Gewicht und dunkelgrünem Pulver. Das künstliche nach (2 u. 3) dunkelgrünes Pulver; das nach (4) ist eine geschmolzene, löcherige, dunkelstahlgraue Masse, von halbem Metallglanz, krystallischkörnigem Bruch und graugrünem Strich. DÖBEREINER, BERTHIER.

			Döbereiner.	Arfvedson.		del Rio.
			künstl.	künstl.	Nagyag.	Mexico.
Mn	28	63,64	65,86	63,13	62,29	54,5
S	16	36,36	34,14	36,87		39,0
Quarz						6,5
MnS	44	100,00	100,00	100,00		100,0

Das künstliche Schwefelmangan bräunt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, nicht das natürliche; beim Glühen an der Luft verwandelt es sich, und zwar das natürliche schwieriger, als das künstliche, in schwefligsaures Gas und Manganoxydoxydul. Das Erz von Nagyag liefert 86,03 Proc. Oxydoxydul. Arfvedson. — Es liefert, mit überschüssigem Bleioxyd geschmolzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Reduction von Blei eine aus Bleioxyd und Manganoxydul bestehende Schlacke. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 252). Es verpufft in der Hitze mit Salpeter. Es wird in der Hitze nur wenig durch Chlorgas zersetzt unter Bildung von etwas Chlorschwefel, H. Rose (*Pogg.* 42, 540); das nach (1) bereitete zerfällt hierbei in Chlorschwefel und rosenrothes krystallisches Chlormangan, Fellenberg (*Pogg.* 50, 76). Es verwandelt sich in der Rothglühhitze in einem Strom von Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Hydrothiongas in Oxydoxydul. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 381). $3MnS + 4HO = Mn^3O^4 + 3HS + H$. Es entwickelt, mit wässrigen Säuren, selbst mit verdünnter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure übergossen, sehr rasch Hydrothiongas.

Gewässertes Schwefelmangan oder *Hydrothion-Manganoxydul.* — Fällt beim Vermischen eines wässrigen Manganoxydulsalzes mit einem Hydrothionalkali in fleischrothen Flocken nieder. Bei grofser Verdünnung erscheint der Niederschlag im ersten Augenblicke weifs. Hydrothioniges Ammoniak gibt ebenfalls einen fleischrothen Niederschlag. Wackenroder. — Der Niederschlag bräunt sich beim Waschen und Trocknen an der Luft durch Oxydation. — Er zerfällt beim Glühen in einer Retorte in Wasser und wasserfreies grünes Schwefelmangan. Berzelius. Er fällt schwefelsaures Kadmiumoxyd, essigsaures Bleioxyd, salzsaures Eisenoxyd, salpetersaures Kobalt-, Nickel- oder Silber-Oxyd und schwefelsaures Kupferoxyd. Anthon (*J. pr. Chem.* 10, 353). Diese Metalle werden wohl als Schwefelmetalle gefällt unter Bildung eines Manganoxydulsalzes. Er wird beim Kochen mit Kali weifs. Wackenroder. [Dieses entzieht das Hydrothion. Gm.] Er löst sich in Schwefel-, Salz- und verdünnter Salpeter-Säure unter Entwicklung von Hydrothion. Er löst sich in wässriger schwefliger Saure, Berthier, und zwar unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von unterschwefligsaurem Manganoxydul, Rammelsberg. [Es entwickelt sich dabei kein Hydrothion, und die Lösung hält auch schwefelsaures Oxydul.] — Er löst sich sehr wenig in Hydro-

thion-Ammoniak, nicht in solchem, welches hydrothioniges beigemischt enthält. WACKENRODER. Fällt man daher ein Manganoxydulsalz durch sehr überschüssiges Hydrothion-Ammoniak, so setzt das Filtrat an der Luft oder bei Zusatz von hydrothionigem Ammoniak noch etwas gewässertes Schwefelmangan ab. WACKENRODER.

B. *Manganoxydul-Schwefelmangan.* — Man zersetzt glühendes schwefelsaures Manganoxydul durch darüber geleitetes Wasserstoffgas. 100 Th. trocknes schwefelsaures Manganoxydul liefern Wasser und schweflige Säure und 52,78 Th. Manganoxydul-Schwefelmangan. Auch beim Glühen eines Manganoxyds mit Schwefel bildet sich, neben reinem Schwefelmangan, diese Verbindung. — Hellgrünes Pulver, heller, als das des Schwefelmangans. ARFVEDSON.

			ARFVEDSON.
2Mn	56	70	70,26
S	16	20	19,86
O	8	10	9,88
MnS,MnO	80	100	100,00

Oder:			ARFVEDSON.
MnO	36	45	45
MnS	44	55	55
	80	100	100

In der Kälte luftbeständig; beim Erhitzen fängt es Feuer und verbrennt zu 96,27 Proc. Manganoxydoxydul, doch ist zur Verjagung allen Schwefels starke Hitze nöthig. Wird durch, in der Glühhitze darüber geleitetes, Hydrothiongas schnell in Wasser und 109,34 Proc. Schwefelmangan zersetzt. Löst sich in Säuren unter Entwicklung von Hydrothion. ARFVEDSON.

C. *Unterschwefligsaures Manganoxydul.* — Fällt man unterschwefligsauren Baryt durch schwefelsaures Manganoxydul, und lässt das Filtrat an der Luft oder unter der Glocke über Vitriolöl verdunsten, so zerfällt das Salz fast völlig in niederfallenden Schwefel und in schwefelsaures Manganoxydul. Weingeist fällt aus dem Filtrate eine concentrirtere Lösung. — 2. Frischgefälltes Hydrothion-Manganoxydul, in Wasser vertheilt, löst sich beim Durchleiten schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel zu demselben Salze. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 305).

D. *Schwefligsaures Manganoxydul.* — Man leitet durch in Wasser vertheiltes kohlensaures Manganoxydul schwefligsaures Gas, bis das Wasser stark nach der Säure riecht, JOHN; oder man löst das kohlensaure Oxydul in überschüssiger wässriger schwefliger Säure und kocht die Lösung, bis das einfach-saure Salz niederfällt, BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 78). — Weifses, krystallisch-körniges Pulver, geschmacklos, luftbeständig, durch Glühen zersetzbar, nicht in Wasser und Weingeist löslich. JOHN. Schwierig in Wasser löslich, HEEREN, BERTHIER; leicht in wässriger schwefliger Säure, BERTHIER.

Ungefähre Berechnung.			JOHN.
MnO	36	41,86	40,2
SO^2	32	37,21 }	59,8
2HO	18	20,93 }	
MnO,SO^2+2Aq	86	100,00	100,0

E. *Unterschwefelsaures Manganoxydul.* — Man leitet schwefligsaures Gas durch in Wasser vertheiltes Braunsteinpulver. BERZELIUS befreit den feingepulverten Braunstein durch Kochen mit Salpetersäure und Auswaschen von allem Manganoxydhydrat, welches schwefelsaures Manganoxydul liefern würde. vgl. auch (I, 614, *Bildung der Unterschwefelsäure*). — Das zugleich erzeugte schwefelsaure Manganoxydul entfernt man entweder durch Abdampfen und Krystallisiren, oder durch behutsamen Zusatz von Barytwasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr salzsauren Baryt fällt, worauf das unterschwefelsaure Manganoxydul als ein zerfliefsliches Salz in der Flüssigkeit bleibt. WELTER u. GAY-LUSSAC.

F. *Schwefelsaures Manganoxydul.* — Vitriolöl löst das Metall sehr langsam auf; verdünnte Schwefelsäure sehr schnell. Beim Erhitzen des Braunsteins mit Vitriolöl, wo sich Sauerstoffgas entwickelt, entsteht dieselbe Verbindung.

Darstellung. 1. Man erhitzt Braunstein, zuvor durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure von kohlensaurem Kalk und Bittererde befreit, mit gleichviel Vitriolöl und lässt die Masse zuletzt 1 Stunde lang gelinde glühen (wodurch das anfangs gebildet gewesene schwefelsaure Eisenoxyd und Kupferoxyd zerstört wird), löst das unzersetzt gebliebene schwefelsaure Manganoxydul in Wasser auf, und dampft zur Krystallisation ab. Sollte die Flüssigkeit doch noch etwas Eisen- und Kupfer-Oxyd enthalten, so schlägt man ersteres durch Digestion mit kohlensaurem Manganoxydul, dann letzteres durch Hydrothion nieder. — 2. FISCHER glüht 1 Th. Braunstein mit 4 Th. Eisenvitriol (KLAUER 5 Th. Braunstein mit 2 Th. entwässertem Eisenvitriol), und verfährt dann, wie oben.

Durch Glühen der Krystalle erhält man das trockne Salz als eine weifse zerreibliche Masse, von bitterlichem Metallgeschmacke, in aufgelöster Gestalt Lackmus sehr schwach röthend. — Es hält anhaltende Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei heftigem Glühen entwickelt es Sauerstoffgas, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure, und lässt Manganoxydoxydul. — Beim Glühen mit Kohle entwickelt es schwefligsaures Gas nebst 3- bis 4-mal soviel kohlensaurem und Kohlenoxydgas, während eine Verbindung von Manganoxydul mit Schwefelmangan bleibt. GAY-LUSSAC.

	Trocken.		TURNER.	BRANDES.	FORCHHAMMER.
MnO	36	47,37	47,33	47,7	45,62
SO^3	40	52,63	52,67	52,3	54,38
MnO,SO^3	76	100,00	100,00	100,0	100,00

Verbindungen mit Wasser. Das geglühte Salz schluckt begierig Wasser ein, und erhärtet damit; an der Luft zieht es 3 At Wasser an. BRANDES.

a. Einfach-gewässert. — 1. Durch Trocknen des 5fach-gewässerten Salzes an der Luft zwischen 194 und 210°. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, 420). — 2. Fällt bei raschem Ein-

kochen einer sauren Lösung als blass röthlichgelbes Pulver nieder. Kühn u. Ohlmann (*Schw.* 61, 239). Auch aus der neutralen Lösung fällt dieses Salz beim Kochen nieder. Graham.

			Graham.	Kühn u. Ohlmann.
MnO	36	42,35	89,49	41,23
SO^3	40	47,06		47,26
HO	9	10,59	10,51	11,51
MnO,SO^3+Aq	85	100,00	100,00	100,00

β. *Zweifach-gewässert.* — Scheidet sich aus beim Schmelzen des 7fach-gewässerten Salzes für sich oder beim Kochen desselben mit Weingeist. Brandes. — Trocknet man das 5fach-gewässerte Salz bei 115° an der Luft, so bleiben auf 76 Th. (1 At.) trocknes Salz 9,92 Th. (etwas über 1 At.) Wasser; trocknet man es bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Vitriolöl, so bleiben auf 76 Th. trocknes Salz 15,87 Th. (fast 2 At.) Wasser. Graham.

			Brandes.	Graham.
MnO	36	38,30	80,9	79,12
SO^3	40	42,55		
2HO	18	19,15	19,1	20,88
MnO,SO^3+2Aq	94	100,00	100,0	100,00

γ. *Dreifach-gewässert.* — 1. Setzt sich aus der nicht zum Kochen erwärmten Lösung in Krystallrinden ab, Graham, und krystallisirt oft neben dem 4fach-gewässerten Salz in weifsen undurchsichtigen Rinden, Brandes. — 2. Entsteht aus dem 4fach-gewässerten Salze im Vacuum über Vitriolöl. Brandes. — 3. Bildet sich, wenn man das trockne Salz so lange der Luft darbietet, als es noch Wasser aufnimmt. Brandes.

			Brandes. (1)	Brandes. (3)
MnO	36	34,95	34,75	75,62
SO^3	40	38,84	38,71	
3HO	27	26,21	26,10	24,38
MnO,SO^3+3Aq	103	100,00	99,56	100,00

δ. *Vierfach-gewässert.* — Krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung an der Luft bei gelinder Wärme, und zwar nach Regnault zwischen 20 und 30°. — Grofse, durchsichtige, gerade rhombische und 6seitige Säulen; nach Kopp von 2,092 spec. Gew.; bei gleicher Zusammensetzung bald blass rosenroth, bald farblos. Die rosenrothen Krystalle geben mit Wasser eine rosenrothe, die farblosen eine farblose Lösung. Fromherz, Brandes. — Aus einer und derselben Lösung sah Wöhler rosenrothe und farblose, scharf begränzte Krystalle anschiefsen.

Fromherz und Brandes leiten diese Farbenverschiedenheit davon ab, dass im rothen Salze eine höhere Oxydationsstufe des Mangans beigemischt sei. Schlägt man rosenrothes schwefelsaures Manganoxydul aus einer nicht zu verdünnten Lösung durch kohlensaures Kali nieder, löst das gewaschene kohlensaure Manganoxydul in Schwefelsäure, fällt es wieder durch kohlensaures Kali, löst es wieder auf, und fährt so einigemal fort, so erhält man zuletzt eine farblose Lösung, welche farblose Krystalle gibt. Bei jedesmaligem Auflösen in der Schwefelsäure wird

nämlich ein Theil der beigemischten höhern Oxydationsstufe in Sauerstoffgas und Oxydul zersetzt, und verschwindet so endlich. FROMHERZ. [Im Gegentheil oxydirt sich das kohlensaure Manganoxydul ein wenig beim Auswaschen an der Luft; wäre die Erklärung richtig, so müsste das rothe Salz sich beim Kochen mit Schwefelsäure entfärben; auch müsste es durch Hydrothion oder schweflige Säure entfärbt werden, was nicht der Fall ist.] — Nach BRANDES lässt sich das rothe Salz in das farblose verwandeln, wenn man es glüht, dann in Wasser löst, oder wenn man sein Pulver mit Weingeist oder Aether kocht, dann in Wasser löst, oder wenn man seine Lösung mit wenig Zucker kocht; die auf eine dieser Weisen erhaltene farblose Lösung liefert farblose Krystalle. [Das durch Glühen von Braunstein mit rauchendem oder englischem Vitriolöl erhaltene Salz lieferte mir nach der Reinigung immer rothe Krystalle. Dieselben geglüht und wieder gelöst, gaben wieder eine rothe Lösung. Dieselbe vermochte ich durch schweflige Säure oder durch 2stündiges Kochen mit Zucker nicht zu entfärben, auch nicht bei Zusatz von etwas Schwefelsäure.] — BRANDES erhielt vorzüglich dann rothe Krystalle, wenn er den mit Kohle und Oel geglühten Braunstein in Schwefelsäure löste; und farblose beim Glühen des Braunsteins mit Vitriolöl. — Nach BRANDENBURG (*Schw.* 14, 336) erhält man beim Glühen von Braunstein mit rauchendem Vitriolöl das rothe, mit englischem das weifse Salz. — BERZELIUS (*Jahresber.* 11, 186) sucht den Grund der Farbenverschiedenheit in einer Isomerie.

			MITSCHERLICH.	BRANDES. Roth.	BRANDES. Farblos.	JOHN.
MnO	36	32,14	} 68	{ 31,61	31,14	31,00
SO^3	40	35,72		34,61	34,14	33,66
4HO	36	32,24	32	33,78	32,53	35,34
MnO,SO^3+4Aq	112	100,00	100	100,00	97,81	100,00

Verliert im Vacuum über Vitriolöl 1 At. Wasser. Zerfällt beim Erhitzen unter einigem Knistern, ohne Schmelzung, zu einem weifsen Pulver. Tritt, gepulvert, an kochenden absoluten Weingeist 1 At. Wasser ab, an kalten Weingeist oder kochenden Aether nichts. BRANDES (*Pogg.* 20, 556).

ε. *Fünffach-gewässert.* — 1. Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung an der Luft zwischen 7 und 20°. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 200). — 2. Entsteht beim Zusammenstellen des 7fach-gewässerten Salzes mit kaltem absoluten Weingeist. BRANDES. — Die Krystalle haben die Form des Kupfervitriols. MITSCHERLICH, REGNAULT.

			MITSCHERLICH.	BRANDES.	GRAHAM.
MnO,SO^3	76	62,8	61,54	62	62,48
5HO	45	37,2	38,46	38	37,52
MnO,SO^3+5Aq	121	100,0	100,00	100	100,00

ζ. *Siebenfach-gewässert.* — Schiefst aus der in der Kälte gesättigten Lösung an der Luft zwischen —4° und +6° an. BRANDES, REGNAULT. Durchsichtige, sehr blassrothe Krystalle, BRANDES, von der Form des Eisenvitriols, REGNAULT. Feucht anzufühlen und zwischen den Fingern zerfliefsend; fast schon bei 19° schmelzend unter Ausscheidung 2fach-gewässerten Salzes. Verliert an der Luft zwischen 9 und 11° 4,9 Proc. Wasser; zwischen 12,5 und 15°, zu einer undurchsichtigen Masse verwitternd, 18,6

Proc. (3 At.). Tritt an kalten absoluten Weingeist 2 At. Wasser ab, an Weingeist von 25° 3 At., wobei es erst weich, dann hart wird und endlich zu Krystallmehl zerfällt; an kochenden absoluten Weingeist tritt es 4 At. Wasser ab. Kochender Weingeist von 55 Proc. lässt 2fach-gewässertes Salz, welches, in der Flüssigkeit erkaltend, das verlorne Wasser gröfstentheils wieder aufnimmt. Kalter Aether entzieht kein Wasser. BRANDES.

			BRANDES.	JOHN.
MnO	36	25,90	26,75	55
SO^3	40	28,77	28,34	
7 HO	63	45,33	45,00	45
MnO,SO^3+7Aq	139	100,00	100,09	100

η. *Wässrige Lösung.* — 1 Th. trocknes schwefelsaures Manganoxydul löst sich in 1,78 Th. Wasser von 6,25° zu einer syrupdicken Flüssigkeit. 1 Th. 4fach-gewässertes Salz löst sich bei 6,25° in 0,883, bei 10° in 0,79, bei 18,75° in 0,82, bei 37,5° in 6,7, bei 75° in 0,69 und bei 101° in 1,079 Wasser; also nimmt die Löslichkeit bis zu 75° zu, dann wieder ab. Die in der Kälte gesättigte Lösung siedet bei 102,1° und trübt sich dabei unter Absatz von Krystallrinden, die in der Kälte wieder verschwinden. BRANDES.

Das schwefelsaure Manganoxydul löst sich in 500 Th. 55procentigem Weingeist, nicht in absolutem. BRANDES (*Pogg.* 20, 556).

G. *Schwefelsaures Manganoxyd-Oxydul.* — Das Oxyd-Oxydul (nicht das natürliche Manganoxydhydrat) löst sich in kaltem reinen, oder mit 1 bis 2 Wasser verdünnten Vitriolöl einem grofsen Theil nach mit colombinrother Farbe auf, welche durch Verdünnung mit Wasser kermesinroth wird. Auch kann man 1 Th. Braunstein oder Manganoxyd mit 13 Th. Vitriolöl gelinde erhitzen, bis die Hälfte des hierdurch entwickelbaren Sauerstoffs entwichen ist, und die Masse in wenig kaltem Wasser lösen; 1 Th. derselben färbt 1280 Th. Wasser lebhaft roth. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 5, 214). — Die Flüssigkeit wird durch Erhitzen, unter Fällung von Hyperoxydhydrat, und ohne Entwicklung von Sauerstoffgas, in schwefelsaures Manganoxydul mit Ueberschuss der Säure verwandelt und damit entfärbt; sie wird durch reine und kohlensaure Alkalien rothbraun, durch Einfach-Cyaneisenkalium gelbbraun gefällt; bei der Verdünnung mit Wasser fällt nach einiger Zeit braunschwarzes Hyperoxyd nieder, während Oxydul gelöst bleibt. Viele desoxydirende Stoffe verwandeln das Salz in saures schwefelsaures Manganoxydul. Namentlich entfärben die Lösung: Schweflige Säure; salpetrige Salpetersäure; salzsaures Zinnoxydul; schwefelsaures Eisenoxydul; salpetersaures Quecksilberoxydul (dieses unter Fällung von weifsem schwefelsauren Quecksilberoxyd); Essigsäure, Weingeist, Stein-

öl, Terpenthinöl, Lavendelöl und Stärkmehl; Kleesäure bewirkt, vor der Entfärbung, eine braune Färbung; eben so arsenige Säure, welche zugleich ein braunes Oxyd fällt; Salzsäure und Hydrothion bräunen die Flüssigkeit, Weinsäure und Gummi machen sie braun und trübe. FROMHERZ. Die Auflösung ist entweder als ein Gemisch von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Manganoxyd zu betrachten, oder mit FROMHERZ als ein Gemisch von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurer Mangansäure; nach Demselben lässt sich daher auch eine solche rothe Flüssigkeit erhalten, wenn man zu saurem schwefelsauren Oxydul Mangansäure fügt, während bei Mangel an überschüssiger Schwefelsäure, oder zu grofsem Verhältniss von Mangansäure ein brauner Niederschlag entsteht.

H. *Schwefelsaure Uebermangansäure?* — Fügt man zu der Lösung des übermangansauren Kali's so viel Wasser, dass eine hinreichende Erhitzung erfolgt, so entwickelt sich ein violetter Dampf, der sich an den Wandungen des Gefäfses verdichtet und bald zersetzt. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Ein Gemenge von gepulvertem mineralischen Chamäleon (mangansaurem Kali) oder von übermangansaurem Kali uud wenig Vitriolöl (bei überschüssigem Vitriolöl erfolgt die Entwicklung mit einer Art von Explosion), in einer Retorte gelinde erwärmt, entwickelt schön rothe Dämpfe, die Lunge sehr angreifend, welche bei Abwesenheit von Wasser gern in Hyperoxydhydrat und Sauerstoffgas zerfallen, aber, wenn sich dieses in der Vorlage befindet, von ihm mit rother Farbe aufgenommen werden. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 36; Ausz. *Pogg.* 7, 322). — Das Chamäleon erhitzt sich beim Mengen mit Vitriolöl auf 130° und entwickelt violettrothe Dämpfe, von eigenthümlichem starken Geruch, die sich in der mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage zu einer rothen Flüssigkeit verdichten, welche Mangansäure und Schwefelsäure hält. — Mangansäure, mit fast wasserfreier Schwefelsäure zuerst gelinde erwärmt, bis ein geschmolzenes violettes Gemisch entstanden ist, dann stärker, wobei das Gemisch grün wird, liefert kermesinrothe Dämpfe, die sich in dunkel kermesinrothen Nadeln anlegen; dieselben werden durch Wasser in Schwefelsäure und Mangan[hyper]oxyd zersetzt. Man erhält auch rothe Dämpfe beim Erhitzen von mangansaurem Baryt mit fast wasserfreier Schwefelsäure, aber keine, wenn man die aus rauchendem Vitriolöl durch Erhitzen entwickelten Dämpfe über Mangansäure, mangansaures Kali oder mangansauren Baryt leitet. HÜNEFELD (*Schw.* 60, 133). — Chamäleon, aus völlig Chlor-freien Materialien bereitet, gibt die rothen Dämpfe ebenfalls. GM.

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelmangan.* — Salzsaures Manganoxydul gibt mit Hydrothiocarbon-Kalk zuerst eine durchsichtige, dunkelbraune Flüssigkeit, welche dann, sich gelb färbend, ein rothgelbes Pulver absetzt. Dieses wird durch Trocknen etwas dunkler; zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure, Schwefel und zurückbleibendes grünes Schwefelmangan; löst sich ein wenig, mit gelber Farbe, in Wasser. BERZELIUS.

K. *Einfach-Schwefelphosphormangan.* — *Mangan-Sulfosubphosphit.* — MnS,PS. — Man bringt nach (2) bereitetes Schwefelmangan (II, 645) in die mittlere von 3 an eine *Barometerröhre* geblasenen Kugeln, übergiefst es mittelst eines Stechhebers mit Einfachschwefelphosphor (PS), und erhitzt es gelinde und anhaltend, während ein Strom von trocknem Wasserstoffgas hindurchgeht. Das Schwefelmangan nimmt beim Erwärmen den Schwefelphosphor unter einer solchen Erhitzung auf, dass

ein Theil desselben in die Kugeln rechts und links überdestillirt. Der auf die Seite des Wasserstoffapparats übergegangene Schwefelphosphor geht dann mit dem Wasserstoffgas allmälig wieder zu dem Schwefelmangan über, und sättigt es vollends. Wenn aller überschüssige Schwephosphor weiter gegangen ist, lässt man den Apparat, während das Wasserstoffgas hindurch strömt, erkalten.

Gelbgrün, von gleichem Pulver, lose zusammenhängend. — Entwickelt, bei abgehaltener Luft erhitzt, noch vor dem Glühen allen Schwefelphosphor in flüssiger Gestalt, während reines Schwefelmangan bleibt. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit starker Phosphorflamme, unter Rücklassung des Schwefelmangans. — Löst sich in Salzsäure unter heftiger Entwicklung von Hydrothion und Abscheidung eines pomeranzengelben Klumpens von rothem Einfachschwefelphosphor. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 147).

Mangan und Selen.

A. *Gewässertes Selen-Mangan* oder *Hydroselen-Manganoxydul.* — Die Manganoxydulsalze geben mit Hydroselen-Alkalien einen blassrothen Niederschlag, der an der Luft durch Zersetzung des Hydroselens dunkler roth wird.

B. *Selenigsaures Manganoxydul.* — a. *Einfach.* — Weifses, zartes Pulver, leicht schmelzbar; zersetzt sich durch Schmelzen nur beim Zutritt der Luft, wo sich das Oxydul oxydirt und die Säure entweicht; zerfrisst im schmelzenden Zustande noch schneller, als das Kalk- und Bittererde-Salz, das Glas, indem es dasselbe, noch unter dessen Schmelzpuncte, ganz blasig macht. Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Krystallisirbar; leicht in Wasser löslich; verliert, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, das zweite At. Säure. BERZELIUS.

Mangan und Iod.

A. *Iod-Mangan* und *Hydriod-Manganoxydul.* — Die Lösung des kohlensauren Manganoxyduls in wässrigem Hydriod lässt eine weifse, krystallische Masse von etwas styptischem Geschmack, bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung schmelzbar, bei Luftzutritt in Ioddampf und Manganoxydul zerfallend. Sie zerfliefst an der Luft, und löst sich leicht in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen weifse Nadeln anschiefsen lässt. Die Lösung zersetzt sich an der Luft ein wenig unter Absatz brauner Flocken. Brom und Chlor, sowie concentrirte Salpeter- oder Schwefel-Säure machen daraus das Iod frei. LASSAIGNE.

			LASSAIGNE.
Mn	28	18,18	17,62
J	126	81,82	82,38
MnJ	154	100,00	100,00

B. *Hydriod-Manganoxyd.* — Sehr fein gepulverter Braunstein, mit kaltem wässrigen Hydriod geschüttelt, gibt eine dunkelgelbrothe Lösung, welche sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Iod rasch in Hydriodmanganoxydul zersetzt. LASSAIGNE.

C. *Iodsaures Manganoxydul.* — Fällt beim Mischen sehr concentrirter, heifser Lösungen von essigsaurem Manganoxydul und iodsaurem Natron als ein blassrothes Krystallpulver nieder, welches gewaschen und getrocknet wird. Lasst beim Glühen Manganoxydoxydul, frei von Iod. Löst sich in ungefähr 200 Th. Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 558).

		Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
MnO	36	17,82		17,626
JO^5	166	82,18		
MnO,JO^5	202	100,00		

Mangan und Brom.

A. *Brom-Mangan.* — 1. Erhitztes Manganpulver absorbirt den Bromdampf, eine geschmolzene blass rosenrothe Masse bildend. — 2. Die Lösung des kohlensauren Manganoxyduls in wässrigem Hydrobrom, abgedampft und in einer Glasröhre mit ausgezogener Spitze geglüht, lässt dieselbe blassrosenrothe Masse. LÖWIG. — Das Brommangan zerfällt, an der Luft geglüht, völlig in Bromdampf und *Manganoxydoxydul*; es entwickelt mit Schwefelsäure *Hydrobromgas* und Bromdampf. LÖWIG.

Gewässertes Brommangan oder *Hydrobrom-Manganoxydul.* — Das Brommangan ist sehr zerfliefslich. BERTHEMOT. Man löst kohlensaures Manganoxydul in wässrigem Hydrobrom, LÖWIG, oder digerirt Mangan mit Brom und Wasser., BERTHEMOT. Die Lösung lässt beim Abdampfen in gelinder Wärme ein hellrothes Pulver, LÖWIG; sie liefert kleine Nadeln von stechendem Geschmacke, beim Erhitzen erst im Krystallwasser schmelzend, dann zu Brommangan austrocknend. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 392). — Bromwasser verwandelt das Manganoxydul in schwarzes Hydrat und in sich lösendes Brommangan. BALARD (*J. pr. Chem.* 4, 178).

B. *Bromsaures Manganoxydul.* — Die Auflösung des kohlensauren Manganoxyduls in wässriger Bromsäure zersetzt sich wenige Augenblicke nach ihrer Bildung unter Freiwerden von Brom und Fällung sämmtlichen Mangans in Gestalt von Manganhyperoxydhydrat. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 66).

Mangan und Chlor.

A. *Einfach-Chlormangan.* — 1. Mangan entzündet sich im Chlorgas und verbrennt zu Chlormangan. H. DAVY. —

2. Man dampft das salzsaure Manganoxydul ab, und erhitzt den trocknen Rückstand, PROUST (*N. Gehl.* 3, 429); um die Luft dabei abzuhalten, in einer zugeschmolzenen Glasröhre, deren Spitze fein ausgezogen wird, J. DAVY (*Schw.* 10, 329); oder in einem Strom von salzsaurem Gas, TURNER. — 3. Man leitet über kohlensaures Manganoxydul zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in schwacher Glühhitze salzsaures Gas. ARFVEDSON. — Auch wenn man Chlorgas durch ein stark glühendes Gemenge von Manganoxydul und Kohle leitet, bilden sich Nadeln von Einfachchlormangan, die der Kohle beigemengt bleiben. H. ROSE (*Pogg.* 27, 574).

Rosenroth, ARFVEDSON (*Schw.* 42, 213). Wenn durch Luftzutritt Manganoxyd entstand, schmutzigroth oder braun. Von krystallisch blättrigem Gefüge; schmilzt in der Rothglühhitze zu einem Oel, welches beim Erkalten wieder krystallisch erstarrt; verflüchtigt sich nicht unter dem Schmelzpuncte des Glases. Schmeckt nicht unangenehm salzig. PROUST, H. DAVY, TURNER.

			TURNER.	ARFVEDSON.	BRANDES.	J. DAVY.
Mn	28	44,16	43,8	44,25	44,74	46
Cl	35,4	55,84	56,2	55,75	55,26	54
MnCl	63,4	100,00	100,0	100,00	100,00	100

Zersetzt sich, an der Luft geglüht, sofern sie Wasser hält, in salzsaures Gas und Manganoxydoxydul. J. DAVY. Es wird kein Chlor frei. GM. Wird in der Glühhitze nicht durch Wasserstoffgas zersetzt, ARFVEDSON; aber durch Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure und Phosphormangan, H. ROSE. Wohl so: $3MnCl + PH^3 = 3MnP + 3HCl$. — Wird durch Glühen mit Schwefel zum Theil zu Schwefelmangan. A. VOGEL. Entwickelt mit kaltem Vitriolöl rasch alle Salzsäure und wird zu schwefelsaurem Oxydul. A. VOGEL. Aus der wässrigen Lösung fällt Chlor in der Wärme schwarzes Hyperoxydhydrat, JOHN; eben so unterchlorige Säure unter Freiwerden von Chlorgas, BALARD. Chlorkalk färbt die Lösung erst roth, dann violett; hierauf färbt kohlensaures Kali die Flüssigkeit grün, unter Fällung von kohlensaurem Kalk. PEARSALL.

Gewässertes Einfachchlormangan oder *salzsaures Manganoxydul.* — 1. Das Metall löst sich in wässriger Salzsäure leicht unter Wasserstoffgasentwicklung auf. — 2. Man löst das kohlensaure Oxydul in wässriger Salzsäure. — 3. FARADAY erhitzt ein Gemenge von stark geglühtem und sehr feingepulverten Braunstein mit Salmiak sehr langsam, zuletzt bis zum gelinden Glühen, und zieht das gebildete Chlormangan mit Wasser aus. Bei Ueberschuss von Braunstein treten die übrigen in demselben enthaltenen Metalle nicht in Verbindung mit Chlor. Man hat den Braunstein vor dem Glühen durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure von kohlensaurem Kalk zu befreien. — Um hierzu die Lösung des salzsauren Manganoxyduls zu benutzen, welche

bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure erhalten wird, dampft sie Everitt (*Phil. Mag. J.* 6, 193) in einer Porcellanschale zur Trockne ab, erhitzt die Masse unter fleifsigem Umrühren, bis sie aschgrau wird und keine Salzsäure mehr entwickelt, wodurch das Chloreisen theils verflüchtigt, theils in entweichende Salzsäure und in Eisenoxyd zersetzt wird, löst den Rückstand in Wasser und filtrirt; — oder er kocht die durch Abdampfen neutral gemachte Lösung mit kohlensaurem Manganoxydul, durch welches alles Eisenoxyd gefällt wird. [Kupferoxyd könnte zurückbleiben.]

Das Salz krystallisirt schwierig, am besten beim langsamen Verdunsten, in rosenrothen (oder oft auch farblosen, Fromherz, Brandes), länglich 4seitigen, an allen Enden zugeschärften, oft auch an den Ecken abgestumpften Tafeln, von 1,56 spec. Gewicht, und von brennendem, hinterher salzigen Geschmack. John. Die Krystallform ist wahrscheinlich dieselbe, wie die des eben so zusammengesetzten salzsauren Eisenoxyduls. s. dieses. — Farblose Krystalle erhält man nach Fromherz, wenn man die Lösung wiederholt durch kohlensaures Kali fällt und das gefällte kohlensaure Manganoxydul wiederholt in Salzsäure löst, wie es beim schwefelsauren Manganoxydul (II, 649, unten) angegeben ist.

			Brandes.	Graham.	Bucholz.
Mn	28	28,17	28,08	63,88	29
Cl	35,4	35,61	34,68		
4 HO	36	36,22	37,24	36,12	42
MnCl + 4Aq	99,4	100,00	100,00	100,00	
Oder:					
MnO			36	36,22	
HCl			36,4	36,72	
3 HO			27	27,06	
MnO,HCl + 3Aq			99,4	100,00	

Die bei 0° erzeugten Krystalle halten nicht mehr Wasser. Brandes.

Die Krystalle verlieren in der luftleeren oder lufterfüllten Glocke über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur 2 At. Wasser. Graham. Sie werden bei 25° weifs und undurchsichtig, John; sie verlieren zwischen 25 und 37° unter Knistern hygroskopisches Wasser und werden hart; bei 37,5° werden sie zäh, bei 50° dickflüssig, und bei 87,5° bilden sie eine dünne Flüssigkeit, welche bei 106° ins Kochen kommt; erhält man die Masse einige Zeit nahe bei 100°, so verliert sie 28 Proc. (3 At.) Wasser und lässt ein weifses Pulver, welches hiernach 1 At. Wasser zurückhält. Brandes.

Wässriges Chlormangan. — Das trockne und gewässerte Chlormangan zerfliefst schnell an der Luft, John: hierbei nimmt 1 Th. Krystalle 1,2 Th. Wasser auf, Brandes. 1 Th. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 0,66, bei 31,25° in 0,37, und bei 62,5°, so wie bei 87,5 und bei 106° in 0,16 Th. Wasser. Brandes. Die Lösung ist blass rosenroth und dünn syrupartig.

Löst sich leicht in Weingeist, John, nicht in Aether und Terpenthinöl, Brandes.

B. *Salzsaures Manganoxyd.* — Das fein vertheilte, um Erhitzung zu vermeiden, langsam einzutragende Oxyd-Oxydul oder Oxyd löst sich in kalter, concentrirter wässriger Salzsäure mit brauner Farbe auf; die Auflösung wird langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen oder Einwirken des Sonnenlichtes, unter Entwicklung von Chlor, zu salzsaurem Manganoxydul entfärbt, und sie wirkt defshalb auf Metalle eben so lösend, wie wässeriges Chlor. Auch erzeugt sie aus schwefliger und Hydrothion-Säure Schwefelsäure und aus Weinsäure Kohlensäure. Gröfsere Mengen von Wasser bilden, unter Fällung von Manganoxyd, salzsaures Oxydul. FORCHHAMMER.

C. *Dreifach-Chlormangan?* — Man fügt zur grünen Lösung des mineralischen Chamäleons Schwefelsäure, bis sie roth geworden ist, dampft zur Trockne ab, löst den aus schwefelsaurem und übermangansaurem Kali bestehenden Rückstand in Vitriolöl, bringt die Lösung in eine tubulirte Retorte, und trägt in dieselbe so lange Stücke von geschmolzenem Kochsalz, als sie noch einen gefärbten Dampf entwickelt. Der übergehende kupferrothe oder grüne Dampf verdichtet sich in einer mit der Retorte verbundenen, auf —15 bis 20° abgekühlten Röhre gänzlich zu einer grünbraunen Flüssigkeit. Der Dampf, in einer weiten Röhre mit feuchter Luft in Berührung gebracht, erzeugt einen dicken rosenrothen Nebel, und setzt unter Bildung von Salzsäure an die Wandungen der Röhre purpurrothe Uebermangansäure ab. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 36, 81; auch *Pogg.* 11, 165; auch *N. Tr.* 17, 1, 194). — Ist vielleicht eine dem chromsauren Dreifach-Chlorchrom ähnliche Verbindung. H. ROSE.

D. *Ueberchlorsaures Manganoxydul.* — Man fällt schwefelsaures Manganoxydul durch in richtigem Verhältnisse zugefügten überchlorsauren Baryt, erhitzt und lässt das Filtrat in der Darre verdunsten. — Lange, sehr zerfliefsliche Nadeln, auch in absolutem Weingeist löslich. SERULLAS (*Ann. Chim Phys.* 46, 305).

Mangan und Fluor.

A. *Einfach-Fluor-Mangan.* — Fällt beim Abdampfen der aus kohlensaurem Manganoxydul und wässriger Flusssäure bereiteten Auflösung in blafs amethystrothen, kleinen, undeutlichen Krystallen oder als ein eben so gefärbtes Pulver nieder; durch Glühhitze nicht zersetzbar; durch Vermittlung überschüssiger Säure in Wasser löslich. BERZELIUS. vgl. auch UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 34).

B. *Anderthalb-Fluor-Mangan.* — Man löst geschlämmtes natürliches Oxydhydrat in wässriger Flusssäure und überlässt die tief dunkelrothe Auflösung des sauren flusssauren

Manganoxyds dem freiwilligen Verdunsten. — Dunkelbraune Säulen, wenig, mit rubinrother Farbe, durchsichtig, von rosenrothem Pulver. Löst sich vollständig in kleinen Mengen von Wasser; die Auflösung setzt beim Verdünnen oder Kochen ein *basisches Salz* ab, während ein *saures* gelöst bleibt. Beim Erkalten löst sich ein Theil von ersterem wieder auf, wofern freie Säure vorhanden ist. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung reines Oxydhydrat, frei von Flusssäure. Berzelius.

C. *Viertehalb? Fluor-Mangan.* — Uebergiefst man in einer Platinretorte ein Gemenge von 2 Th. mineralischem Chamäleon oder krystallisirtem übermangansauren Kali und 1 Th. Flussspath mit Vitriolöl, so entwickelt sich ein gelber Dampf (oder Gas), der sich da, wo er mit der Luft in Berührung tritt, sofern sie Wasser hält, purpurroth färbt. Der gelbe Dampf zerfällt in Berührung mit Glas in Fluorsiliciumgas und Uebermangansäure, welche das Glas als eine braune Schicht überzieht, in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Chlorcalcium erhitzt sich in dem gelben Dampfe unter Chlorentwicklung. Er wird von Wasser absorbirt und bildet damit eine purpurrothe Flüssigkeit, welche Flusssäure und Uebermangansäure hält. Dieselbe hält sich in verschlossener Flasche, etwickelt aber beim Abdampfen Sauerstoffgas und Flusssäuredampf, und lässt einen braunen glänzenden Rückstand, aus welchem Wasser flusssaures Manganoxydul auszieht, ein schwarzes basisches Salz lassend. Sie löst Kupfer, Quecksiber und Silber (nicht Gold und Platin), unter völliger Entfärbung zu flusssaurem Salz auf. Wöhler (*Pogg.* 9, 619). vgl. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 36, 82).

Mangan und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaures Manganoxydul.* — Zerfliefslich. Mitscherlich.

B. *Salpetersaures Manganoxydul.* — Das Mangan löst sich leicht, unter Entwicklung von Wärme und Salpetergas, in der Salpetersäure auf; das Hyperoxyd löst sich nur dann in erhitzter Salpetersäure auf, wenn sie Zucker oder einen andern desoxydirenden Körper enthält, der sie in salpetrige Säure verwandelt; oder, nach Scheele, wenn sie dem Sonnenlichte dargeboten ist, welches sie in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zersetzt. — Das Salz krystallisirt schwierig, in Verbindung mit Wasser, in weifsen, der Länge nach gestreiften Nadeln, welche, erhitzt, schnell zerfliefsen, Salpetersäure in zersetzter Gestalt entwickeln, und schwarzes Oxyd lassen. An der Luft zerfliefsend, leicht in Wasser und Weingeist auflöslich. John. — Die Krystalle halten 6 At. Wasser. Millon (*Compt. rend.* 14, 905).

C. *Uebermangansaures Ammoniak.* — Man zersetzt übermangansaures Silberoxyd durch Reiben mit der genau erforderlichen Menge Salmiak und mit Wasser, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Krystalle des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 53; u : u = 102° 20'; i : i = 102°. Sie zersetzen sich leicht beim Erhitzen. Ihre Lösung lässt sich, wofern sie kein überschüssiges Ammoniak hält, ohne Zersetzung abdampfen. MITSCHERLICH.

D. *Kohlensaures Manganoxydul-Ammoniak.* — Fällt man ein Manganoxydulsalz durch Kali oder kohlensaures Kali, und fügt kohlensaures Ammoniak hinzu, so löst sich das gefällte gewässerte oder kohlensaure Manganoxydul schnell wieder auf zu einer Flüssigkeit, welche sich erst weifs, dann braun trübt. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 30).

E. *Phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak.* — Man erhitzt ein Gemisch von wässrigem salzsauren Manganoxydul, freier Salzsäure und Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron in einem Kolben zum Kochen, übersättigt mit Ammoniak und verschliefst sogleich den Kolben. Das zuerst niederfallende weifse, gewässerte phosphorsaure Manganoxydul verwandelt sich in einigen Minuten in die perlglänzenden Schuppen des Doppelsalzes, welches auf dem Filter mit Wasser gewaschen wird. Wurde die Luft nicht völlig abgehalten, so tritt durch Beimischung von Manganoxydhydrat eine röthliche Färbung des Salzes ein; ist es einmal gebildet, so ist es an der Luft unveränderlich, und kann mit lufthaltigem Wasser gewaschen werden. — Weifse, perlglänzende Schuppen, dem essigsauren Quecksilberoxydul ähnlich.

			OTTO.
NH^3	17	9,07	9,16
2 MnO	72	38,42	37,84
cPO^5	71,4	38,10	37,86
3 HO	27	14,41	15,14
$NH^4O,2MnO,cPO^5 + 2Aq$	187,4	100,00	100,00

Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und Wasser, und lässt 75,7 Proc. weifses [halb-pyro-] phosphorsaures Manganoxydul. Wird durch concentrirte Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt, nicht durch Ammoniak oder kohlensaures Kali. Löst sich leicht in verdünnten Säuren; hieraus fällt Ammoniak zuerst phosphorsaures Manganoxydul, welches sich bald wieder in das Doppelsalz verwandelt. Löst sich nicht in Wasser und Weingeist, selbst nicht beim Kochen. OTTO (*Schw.* 66, 288).

F. *Schwefelsaures Manganoxydul mit Ammoniak.* — 100 Th. wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul verschlucken sehr langsam 43,68 Th. trocknes Ammoniakgas, zu einem weifsen Pulver zerfallend. Dasselbe, in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt, wird nach längerer Zeit bräunlichweifs; an der Luft verliert es sein Ammoniak, beim Glühen völlig. Scheidet beim Auflösen in Wasser Manganoxydulhydrat ab. H. ROSE (*Pogg.* 20, 148).

			H. Rose.
MnO,SO^3	76	69,09	69,60
$2\ NH^3$	34	30,91	30,40
$MnO,SO^3 + 2NH^3$	110	100,00	100,00

G. *Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak.* — Durch Vermischen schwefelsauren Manganoxyduls mit schwefelsaurem Ammoniak und Abdampfen zum Krystallisiren. John. Auch schwefelsaures Manganoxydul mit Salmiak liefert diese Krystalle, während in der Mutterlauge salzsaures Manganoxydulammoniak bleibt. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 1, 195). — Blassrosenrothe, durchsichtige Krystalle, nach Mitscherlich von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. (*Fig.* 84). — Die Krystalle verlieren zwischen 75 und 87° einen Theil des Krystallwassers, beim Glühen sämmtliches nebst dem schwefelsauren Ammoniak. A. Vogel. Leicht in Wasser löslich, in feuchter Luft zerfliefsend. John. Bei abgehaltener Luft nicht durch Ammoniak fällbar.

	Berechnung nach Mitscherlich.	
NH^3	14	6,11
MnO	72	31,44
$2\ SO^3$	80	34,94
7 Aq	63	27,51
NH^4O,SO^3+MnO,SO^3+6Aq	229	100,00

H. *Schwefelsaures Manganoxyd-Ammoniak.* — *Ammoniak-Manganalaun.* — Man erhitzt Braunsteinpulver gelinde mit Vitriolöl, versetzt die rothe Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak und lässt krystallisiren. — Dunkelrothe, regelmäfsige Oktaeder, blofs aus einer sehr sauren Flüssigkeit krystallisirend, beim Auflösen in Wasser sich unter Absatz von Manganoxyd zersetzend. Mitscherlich.

	Berechnung nach Mitscherlich.	
NH^3	17	3,53
Mn^2O^3	80	16,60
$4\ SO^3$	160	33,19
25HO	225	46,68
$NH^4O,SO^3+Mn^2O^3,3SO^3+24Aq$	482	100,00

I. *Salzsaures Manganoxydul-Ammoniak.* — Durch Vermischen von salzsaurem Manganoxydul mit Salmiak. Krystallisirbar. Ammoniak fällt die wässrige Lösung nicht bei völlig abgehaltener Luft; tritt diese aber hinzu, so trübt sie sich erst weifs, dann braun und setzt das Mangan als Oxydhydrat um so vollständiger ab, je überschüssiger das Ammoniak ist. vgl. Hatchett (*Schw.* 14, 352) und (II, 628, unten).

Gewässertes, kohlensaures und phosphorsaures Manganoxydul lösen sich in wässrigem Salmiak, Brett. Die Lösung wird durch Hydrothion fleischroth gefällt, Brett, und trübt sich allmälig von selbst, wobei die des Oxydulhydrats einen braunen Niederschlag gibt, Wittstein. Ohne Zweifel hält die Lösung obiges Doppelsalz neben ätzendem, kohlensaurem oder phosphorsaurem Ammoniak. — Eben so verhält sich gewässertes, kohlensaures oder phosphorsaures Manganoxydul gegen schwefelsaures oder salpetersaures Ammoniak.

Mangan und Kalium.

A. *Mangansaures Kali.* — *Mineralisches Chamäleon, Chamaeleon minerale.* — Entsteht beim Glühen irgend eines Manganoxyds mit Kalihydrat, kohlensaurem Kali, Salpeter oder Kali und chlorsaurem Kali zugleich. In den 2 letztern Fällen wird der Sauerstoff zur Bildung der Mangansäure von dem Salpeter oder chlorsauren Kali geliefert; bei Anwendung von gewässertem oder kohlensaurem Kali von der Luft, oder wenn diese abgehalten ist, bei Anwendung von Braunstein von einem Theil desselben, welcher zu Oxydoxydul reducirt wird. Nach Chevillot u. Edwards verschlucken 44 Th. (1 At.) Braunstein, mit der 4fachen Menge Kalihydrat in Sauerstoffgas geglüht, 9,4 bis 10,4 Th. Sauerstoff, also etwas über 1 At., doch hielt vielleicht der Braunstein Manganoxyd beigemengt. — Die grüne Färbung von Kali oder kohlensaurem Kali, in welches während des Glühens Asche fällt, rührt von der Bildung mangansauren Kalis her.

Darstellung. Man glüht 1 Th. sehr fein gepulverten Braunstein, oder ein anderes Manganoxyd mit 3 Th. Salpeter, oder, bei freiem Luftzutritt, mit 2 Th. Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, bis sich eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten gröfstentheils, mit dunkelgrüner Farbe, löslich zeigt. Bei Anwendung von Salpeter wird das Gemisch während des Glühens immer dickflüssiger, und geht endlich in einen teigigen Zustand über. — So erhält man das *mineralische Chamäleon, Chamaeleon minerale,* welches schwarzgrün ist, ein dunkelgrünes Pulver liefert, und neben mangansaurem Kali noch Manganoxyd, Kali, kohlensaures Kali und salpetrigsaures Kali halten kann.

Um hieraus das reine krystallisirte Salz zu erhalten, löst man es in wenig Wasser, decanthirt die Läsung vom Manganoxyd, und lässt sie im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. Es bilden sich grüne Krystalle völlig von der Form des schwefelsauren Kalis *Fig.* 76; y : y' = 121° 10½'; y : h = 119° 24½'). Mitscherlich.

Krystallisirt.			Oder:			Mitscherlich.
KO	47,2	47,58	3 KO	141,6	47,58	46,34
MnO^3	52	52,42	Mn^3O^4	116	38,98	38,12
			5 O	40	13,44	14,50
KO,MnO^3	99,2	100,00	$3(KO,MnO^3)$	297,6	100,00	98,96

Die Krystalle entwickeln beim Kochen mit wenig verdünnter Salpetersäure, unter Fällung von Manganhyperoxydhydrat, 8,7 Proc. Sauerstoffgas. Sie zerfallen mit Wasser in eine rothe Lösung des übermangansauren Kalis und in braunes krystallisches Manganhyperoxyd-Kali, welches hierauf unter Abtreten des Kalis an das Wasser in schwarzes Manganhyperoxydhydrat übergeht. Mitscherlich. $(3(KO,MnO^3) = KO,Mn^2O^7 + 2KO + MnO^2$. Es scheint, dass die Affinität des Wassers zum Kali, wodurch dem Salze ⅔ desselben entzogen werden, diese Zersetzung veranlasst. Im wässrigen Kali lösen sich die Krystalle unzersetzt mit grüner Farbe, und schiefsen beim Verdunsten im Vacuum neben dem freien Kali wieder an; wenn jedoch die Lösung in Kalilauge der Luft dargeboten wird,

so erfolgt unter Kohlensäureanziehung Röthung der Flüssigkeit nebst Niederschlag von Hyperoxyd. MITSCHERLICH — Das Chamäleon löst sich wegen gröſseren Kaligehaltes in Wasser zuerst mit dunkelgrüner Farbe; diese geht verschieden schnell durch Blau, Violett und Purpurn in Kermesinroth über, sofern dem Salze das überschüssige Kali durch das auflösende Wasser, besonders, wenn es in groſser Menge angewandt oder heiſs ist, und durch Kohlensäure der Luft entzogen wird; aus denselben Gründen erzeugen auch Schwefelsäure, Salpetersäure, kohlensaures Ammoniak u. s. w. die rothe Farbe. CHEVILLOT u. EDWARDS. Die Lösung des Chamäleons in ausgekochtem Wasser färbt sich auch in vollkommen damit gefüllten, luftdicht verschlossenen Gefäſsen allmälig roth, also reicht die Affinität des Wassers zum Kali schon hierzu hin; dabei fällt etwas [Hyper-] Oxyd nieder. FROMHERZ. Die grüne Lösung röthe sich für sich oder durch Zutritt von Kohlensäure, Salpetersäure u. s. w., so fällt hierbei immer Manganhyperoxyd nieder. FORCHHAMMER.

B. *Uebermangansaures Kali.* — 1. Man glüht 1 Th. Braunstein mit 1 Th. Kalihydrat (oder 1,8 Salpeter), löst die Masse in Wasser auf (was mit rother Farbe erfolgt), decanthirt die Auflösung, dampft sie rasch ab, bis sich kleine Nadeln bilden, und dann behutsam, wo die Krystallisation erfolgt. CHEVILLOT u. EDWARDS. — 2. Man trägt in chlorsaures Kali, über der Weingeistlampe schmelzend, Kalihydrat, dann überschüssigen, fein gepulverten Braunstein, der sich sogleich mit prächtig grüner Farbe löst, erhitzt bis zur völligen Zersetzung des chlorsauren Kalis, kocht die Masse nach dem Erkalten mit wenig Wasser, wobei die grüne Farbe der Lösung in Roth übergeht, decanthirt noch heiſs vom Braunstein und lässt zum Krystallisiren erkalten. Die Mutterlauge des übermangansauren Kalis liefert Krystalle von Chlorkalium; war das chlorsaure Kali nicht völlig zersetzt, so erhält man auch hiervon Krystalle, durch beigemischtes übermangansaures Kali schön roth gefärbt. WÖHLER (*Pogg.* 27, 626). — GREGORY (*J. Pharm.* 21, 312; auch *Ann. Pharm.* 15, 237) fügt zu einem feinen Gemenge von 8 Th. (3 At.) Braunstein und 7 Th. (1 At.) chlorsaurem Kali die Lösung von 10 Th. (3 At.) Kalihydrat in sehr wenig Wasser, dampft zur Trockne ab, wobei schon ein wenig Chamäleon entsteht, glüht die feingepulverte Masse im Platintiegel über der Weingeistlampe bis zur völligen Zersetzung des chlorsauren Kalis (höchstens bis zum dunklen Rothglühen), zerreibt die zusammengesinterte Masse, kocht sie mit viel Wasser, subsidirt und decanthirt, dampft rasch ab, decanthirt von dem neugebildeten Hyperoxyd, lässt durch Abkühlen krystallisiren, wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Wasser, löst sie in möglichst wenig kochendem, und kühlt zum Krystalliren ab. So erhält man $^3/_4$ Zoll lange Nadeln, ungefähr $^1/_3$ des angewandten Braunsteins betragend. Will man, um weniger Flüssigkeit beim Decanthiren zu verlieren, filtriren, so dient hierzu ein Trichter, dessen Schnabel Amianth enthält.

Dunkelpurpurfarbene Nadeln, von anfangs süſsem, dann bitterem und herben Geschmacke, Curcuma nicht röthend, luftbeständig. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Xsystem 2 u. 2-gliedrig. *Fig.* 53. $u : u' = 103° \; 1^1/_2'$; $i : i = 101° \; 40^1/_2'$. MITSCHERLICH.

			Mitscherlich.	Unverdorben.
KO	47,2	29,65	30,385	25,63
MnO^2O^7	112	70,35	69,580	
KO,Mn^2O^7	159,2	100,00	99,965	

Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen unter Verknistern 10,8 Proc. Sauerstoffgas und verwandeln sich in ein schwarzes Pulver, aus welchem Wasser mangansaures Kali zieht, 54 Proc. schwarzes Manganoxyd lassend. — Wasserstoffgas, worin sie erhitzt werden, verdichten sie unter Erglühen anfangs schnell, dann langsam unter Bildung eines grünen Gemenges von Kalihydrat und Manganoxydul. 1 Gramm Krystalle verschluckt hierbei 35,55 Centiliter Wasserstoffgas. Die Krystalle verpuffen beim Reiben, heftiger beim Erhitzen, mit Phosphor; desgleichen mit Schwefel, nur schwächer, und beim Reiben nur theilweise; ein Gemenge mit Kohle entzündet sich nicht durch Reiben, aber durch Erhitzen, wo es wie Zunder verbrennt; auch mit Arsen erfolgt beim Erhitzen Verpuffung und mit Antimon Entflammung. Auch wird das mit dem Salz gemengte Hexenmehl durch Vitriolöl entflammt. — Die Krystalle lösen sich in Vitriolöl ohne Aufbrausen, mit olivengrüner Farbe; in dieser Lösung tritt nur sehr langsam Zersetzung ein; wenig Wasser färbt sie zeisiggrün, mehr: pomeranzengelb, noch mehr: scharlachroth. Auch die wässerige Phosphorsäure von 1,80 spec. Gewicht löst die Krystalle langsam mit grüner Farbe auf. Die übrigen Mineralsäuren, deren spec. Gewicht auch geringer ist, so wie bis zu 1,60 spec. Gewicht verdünnte Schwefelsäure, bilden eine rothe Auflösung, aus welcher sich verschieden schnell (in einigen Stunden bei concentrirter, in Monaten bei verdünnter Salpetersäure) Sauerstoffgas unter Aufbrausen entwickelt, während braune Flocken niederfallen und die Flüssigkeit sich entfärbt. Chevillot u. Edwards. — Die wässrige Lösung des Salzes, mit etwas Salpeter- oder Schwefel-Säure gemischt, entwickelt langsam bei 30°, rasch beim Kochen Sauerstoffgas, während Manganhyperoxydhydrat niederfällt. Mitscherlich.

Die Krystalle lösen sich in 16 Th. Wasser von 15°. Mitscherlich. Die helle Purpurfarbe dieser Lösung geht, durch Violett und Blau, in Grün über bei Zusatz von Kali; jedoch ist viel Kali nöthig, wenn man nicht anhaltend schüttelt, auch ist um so mehr Kali nöthig, in je mehr Wasser das Salz gelöst ist, und je höher die Temperatur. Macht man eine grüne Lösung durch Kochen roth, so bleibt sie auch nach der Abkühlung roth, wird aber beim Schütteln wieder grün; eine grüne Lösung wird beim Abdampfen roth, wegen der Temperaturerhöhung, dann wieder grün, wegen der Verjagung des Wassers, und aus dieser grünen Flüssigkeit können rothe Krystalle anschiefsen. Chevillot u. Edwards. Ganz reines Kali färbt die rothe Lösung nicht grün, aufser bei Zusatz von höchst wenig Weingeist; mehr Weingeist entfärbt die Lösung unter Fällung von Hyperoxyd. Auch

kohlensaures Manganoxydul, in Kalilauge suspendirt, färbt die rothe Lösung grün und wird höher oxydirt. FORHHAMMER. — Löst man die rothen Krystalle in Kalilauge und lässt im Vacuum verdunsten, so schiefsen sie wieder roth an; nur ein kleiner Theil wird zersetzt. Aber eine sehr verdünnte Lösung derselben in Kalilauge grünt sich langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen; die Menge der wässrigen Flüssigkeit muss hinreichend sein zur Absorption des aus der Uebermangansäure bei ihrem Uebergange in Mangansäure frei werdendenden Sauerstoffgases, wenn das rothe Salz völlig in das grüne übergehen soll. Die grüne Flüssigkeit wird durch Säuren unter Fällung von Hyperoxydhydrat wieder geröthet. MITSCHERLICH. — Auch wird die rothe Lösung der Krystalle durch wässeriges Natron, durch Baryt- und Strontian-Wasser, und, jedoch wegen zu grofser Verdünnung nur schwach, durch Kalkwasser gegrünt, wobei sich mangansaure Doppelsalze zu bilden scheinen, sofern z. B. mangansaurer Baryt für sich nicht löslich ist, in diesem Falle aber keine Fällung erfolgt. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Die rothe wässerige Lösung lässt sich bei Abhaltung desoxydirender Stoffe unverändert aufbewahren; im entgegengesetzten Falle verliert die Mangansäure Sauerstoff, und fällt als [Hyper-] Oxydhydrat in braunen Flocken nieder, unter Entfärbung der Flüssigkeit, welche, wenn eine organische Materie die Desoxydation bewirkte, kohlensaures Kali enthält. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Schweflige Säure erzeugt Schwefelsäure und Manganoxydul. CHEVILLOT u. EDWARDS Hydrothion im Uebermafs entfärbt die Flüssigkeit unter Fällung von blassrothem Hydrothionmanganoxydul und Bildung von Schwefelsäure. Ammoniak entwickelt Stickgas und fällt Hyperoxydhydrat. — Stickoxydgas scheidet Hyperoxydhydrat ab, unter Bildung von salpetersaurem Kali. — Arsenige Säure färbt die Flüssigkeit je nach der Verdünnung braun oder braungelb, und entfärbt sie nach längerer Zeit unter Bildung eines braunen Niederschlages. Arsenigsaures Kali fällt nach BONNET (*Pogg*. 37, 303) ein braunes Manganoxyd. — Auch Quecksilber entfärbt die Flüssigkeit, indem es sich oxydirt. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Alle organische Materien wirken desoxydirend, besonders schnell Weingeist, langsamer Gummi, Zucker, Papier, wodurch z. B. die Lösung filtrirt wird; daher auch Entfärbung in offenen Gefäfsen, wo organischer Staub aus der Luft hineinfällt, und zugleich Kohlensäure an das Kali tritt; auch desoxydirt das mit Weingeist gereinigte, und daher organische Materien haltende Kalihydrat; oder kohlensaures Natron, welches öfters durch Papier geseiht wurde. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Mit Kali übersättigte Wein- oder Trauben-Säure entfärbt die Lösung rasch, nach schnell vorübergehender grüner Färbung; mit Kali übersättigte Citronsäure ertheilt der rothen Lösung langsam eine grüne Farbe, die sich lange hält. H. ROSE (*Pogg*. 59, 320).

Das übermangansaure Kali krystallisirt mit dem ihm isomorphen überchlorsauren Kali nach jedem Verhältniss zusammen; letzteres schiefst bei Zusatz von wenig übermangansaurem Kali in lebhaft rothen Krystallen an; bei gleichen Theilen sind die Krystalle beinahe schwarz. WÖHLER.

C. *Schwefelsaures Manganoxydul-Kali.* — Blassrothe Krystalle, von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. (*Fig.* 84.) MITSCHERLICH.

Berechnung nach Mitscherlich.		
KO	47,2	21,73
MnO	36	16,57
2 SO^3	80	36,84
6 HO	54	24,86
KO,SO^3+MnO,SO^3+6Aq	217,2	100,00

D. *Schwefelsaures Manganoxyd-Kali.* — *Kali-Mangan-alaun.* — Man dampft ein Gemisch von überschüssigem schwefelsauren Manganoxyd und von einer gesättigten Lösung des schwefelsauren Kali's bei gelinder Wärme zur Syrupdicke ab, und lässt langsam erkalten. Es schiefsen dunkelviolette, regelmäfsige Oktaeder an. Das Salz wird beim Wiederauflösen in Wasser zersetzt, und beim Abdampfen dieser Lösung schiefst blofs schwefelsaures Kali an. Mitscherlich.

Berechnung nach Mitscherlich.		
KO	47,2	9,38
Mn^2O^3	80	15,90
4 SO^3	160	31,79
24 HO	216	42,93
$KO,SO^3+Mn^2O^3,3SO^3+24Aq$	503,2	100,00

E. *Fluor-Mangan-Kalium.* — Schwefelsaures Manganoxydul, durch flusssaures Kali gefällt, liefert einen weissen, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren löslichen Niederschlag, Gay-Lussac u. Thénard, welcher nach Berzelius eine Verbindung des Fluorkaliums mit Fluormangan ist.

Mangan und Natrium.

A. *Mangansaures Natron.* — Beim Glühen von Braunstein mit gleichviel Natronhydrat erhält man unter Verschlukkung von Sauerstoffgas eine schwärzliche Masse, welche sich mit grüner, bald roth werdender Farbe in Wasser löst. Chevillot u. Edwards. — Das Salz ist zu löslich, um es durch Krystallisiren reinigen zu können. Mitscherlich. — Vor dem Löthrohr schmilzt kohlensaures Natron mit Manganoxyd auf Platinblech oder Platindrath zu einer dunkelblaugrünen Masse zusammen; 1 Th. Manganoxyd reicht hin, um 1000 Th. kohlensaures Natron noch deutlich grün zu färben. Berzelius.

B. *Uebermangansaures Natron.* — Entsteht in der Auflösung des mangansauren Natrons; liefert beim Abdampfen keine deutliche Krystalle. Chevillot u. Edwards. Zerfliefslich. Mitscherlich.

C. u. D. Braunstein löst sich im schmelzenden *Borax* zu einem dunkel amethystrothen Glase auf, welches in der innern Löthrohrflamme wasserhell wird. — Eben so verhält er sich gegen *Phosphorsalz,* nur dass das hiermit erhaltene Glas minder dunkel gefärbt ist, und sich leichter in der in-

nern Flamme entfärben lässt. Salpeter ertheilt dem entfärbten Glase sogleich wieder seine Farbe. BERZELIUS.

E. *Schwefel-Mangannatrium.* — 10 Th. geglühtes schwefelsaures Manganoxydul, mit 5 Th. geschmolzenem Glaubersalz in einem Kohlentiegel weifsgeglüht, liefern 7.8 Th. einer Verbindung, welche 26 Proc. Schwefelnatrium hält, blassbräunlichroth, ohne Metallglanz, dicht; von körnigem Bruche, und bei 60° WEDGW. schmelzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 247).

F. *Schwefelsaures Manganoxydul-Natron.* — Glüht man den Rückstand von der Bereitung des Chlors aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, löst in Wasser und dampft ab, so schiefst schwefelsaures Natron an; die hiervon abgegossene Mutterlauge, 1 Jahr lang an einem kühlen Orte stehend, liefert Krystalle des Salzes β, und die hiervon abgegossene Mutterlauge gibt bei längerem Hinstellen gröfsere Krystalle des Salzes α.

α. *Zweifach gewässert.* — Durchsichtige, blassgelbe, schiefe, rhombische Säulen, die scharfen Seitenkanten abgestumpft; nicht verwitternd.

			Oder:			GEIGER.
NaO	31,2	18,88	NaO,SO^3	71,2	43,1	42,00
MnO	36	21,79	MnO,SO^3	76	46,0	44,17
2 SO^3	80	48,43	2 HO	18	10,9	10,83
2 HO	18	10,90				
NaO,SO^3+MnO,SO^3+2Aq	165,2	100,00		165,2	100,0	97,00

β. *Sechsfach gewässert.* — Durchsichtige, blass rosenrothe, schiefe rhombische Säulen mit oft abgestumpften Ecken und Seitenkanten. [Die Aehnlichkeit der Krystallform lässt vermuthen, dass dieses Salz mit dem schwefelsauren Manganoxydulkali isomorph ist, und gleich diesem nicht 5, wie GEIGER will, sondern 6 At. Wasser enthält; dem von GEIGER untersuchten Salze war, wie er selbst bemerkt, Salz α beigemengt.] — Röthet schwach Lackmus, schmeckt anfangs kühlend, bitterlich, dann unangenehm scharf metallisch. Verwittert an warmer Luft mit Ausnahme der eingesprengten Krystalle des Salzes α. Knistert schwach beim Erhitzen, bläht sich zu einer weifsen schwammigen Masse auf, und schmilzt dann in schwacher Rothglühhitze zu einer weifsgrauen, noch völlig in Wasser löslichen Masse. Nach zu starkem Glühen bleibt beim Auflösen etwas Manganoxydoxydul.

			GEIGER.	Wohl richtiger:		
NaO	31,2	16,23	17,0	NaO	31,2	15,51
MnO	36	18,73	19,0	MnO	36	17,89
2 SO^3	80	41,62	42,5	2 SO^3	80	39,76
5 HO	45	23,42	21,0	6 HO	54	26,84
NaO,SO^3+MnO,SO^3+5Aq	192,2	100,00	99,5	$+6Aq$	201,2	100,00

Das Salz β löst sich in 1,2 Th. kochendem Wasser; die Lösung setzt beim Erkalten in verschlossenen oder offnen Gefäfsen auch beim Schütteln nichts ab; wird aber nach 24 Stunden ein Krystall desselben Salzes hineingebracht, so entsteht nach 3 Stunden ein dickliches Magma, welches beim Auspressen in krystallisirtes Glaubersalz und in Mutterlauge zerfällt, welche das schwefelsaure Manganoxydul gelöst enthält. In feuchter Luft zerfliefsen die Salze α und β. Geiger (*Mag. Pharm.* 11, 27).

G. *Fluor-Mangan-Natrium.* — Schwierig in Wasser löslich. Berzelius.

H. *Pyrophosphorsaures Manganoxydul-Natron-Ammoniak.* — Löst man geglühtes phosphorsaures Natron in Wasser, und versetzt die Lösung in der Wärme mit phosphorsaurem Manganoxydul und freiem Ammoniak, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich schnell in ein gelblichweifses Krystallmehl verwandelt, welches mit ausgekochtem Wasser gewaschen wird. Das Pulver ist luftbeständig; entwickelt beim Erhitzen Wasser und Ammoniak, und lässt eine grauweifse, kleisterartig geschmolzene Masse, deren Lösung Lackmus röthet; wird durch concentrirtes Kali unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt; scheidet, mit concentrirter Salpetersäure gekocht, Manganhyperoxyd aus, und gibt dann beim Abdampfen rothe Säulen, wohl von übermangansaurem Natron [oder von phosphorsaurem Manganoxyd?]; löst sich nicht in Wasser und Weingeist; löst sich leicht in, selbst verdünnten, Säuren. Otto (*J. pr. Chem.* 2, 418).

			Otto.
NH^3	17	5,21	4,90
NaO	31,2	9,57	7,90
2 MnO	72	22,09	22,37
2 bPO^5	142,8	43,80	44,37
7 HO	63	19,33	20,46
$NH^4O,MnO,bPO^5+NaO,MnO,bPO^5+6Aq$	326	100,00	100,00

Mangan und Lithium.

Uebermangansaures Lithon. — Krystallisirbar. Mitscherlich.

Mangan und Baryum.

A. *Mangansaurer Baryt.* — 1. Braunstein, mit gleichviel Baryt heftig geglüht, liefert unter Sauerstoffabsorption eine dunkelgrüne, nicht in Wasser lösliche Masse. Chevillot u. Edwards. — 2. Braunstein, mit kohlensaurem Baryt dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, liefert eine krystallische Masse, in deren Drusenräumen sich kleine 4seitige Säulen zeigen. Abich (*Pogg.* 23, 338). — 3. Durch Glühen von Braunstein mit salpetersaurem Baryt und Auswaschen der Masse

mit kochendem Wasser erhält man ein smaragdgrünes, im trocknen Zustande luftbeständiges Pulver. FORCHHAMMER. — Der aus 1 Braunstein und 2 salpetersaurem Baryt durch Glühen erhaltene mangansaure Baryt ist hellgrün. FROMHERZ. — 4. Löst man in schmelzendem chlorsauren Kali Barythydrat, fügt dann feines Braunsteinpulver hinzu, und kocht die erkaltete gepulverte Masse mit Wasser aus, so bleibt mangansaurer Baryt als schön grünes Pulver. WÖHLER (*Pogg.* 27, 628). — 5. Wässrige Uebermangansäure, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, lässt bald ein blaugrünes Pulver fallen. FROMHERZ. Fügt man zu wässrigem übermangansauren Baryt Barytwasser, und lässt das Gemisch in einem halb damit gefüllten Glase stehen, so sondern sich an der Oberfläche grüne, unlösliche Krystalle von mangansaurem Baryt ab. MITSCHERLICH.

B. *Uebermangansaurer Baryt.* — Uebermangansaures Kali zersetzt sich nicht mit salzsaurem Baryt. MITSCHERLICH. — Man zersetzt in Wasser vertheilten mangansauren Baryt durch kohlensaures Gas, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. FROMHERZ, WÖHLER, MITSCHERLICH. — Fast schwarze, luftbeständige Nadeln, genau von der primitiven und den secundären Formen und den Winkeln des wasserfreien schwefel- oder selensauren Natrons. MITSCHERLICH. Die rothe Lösung gibt mit wenig Barytwasser eine violette Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit nicht mehr alkalisch reagirt, und beim Abdampfen, selbst unter 50°, grünen mangansauren Baryt fallen lässt. FROMHERZ. — Wässriges übermangansaures Kali gibt mit Barytwasser ein violettes Gemisch, dann unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit einen blauen Niederschlag, der beim Waschen und Trocknen seine Farbe behält, und bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure, unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat, wässrige Uebermangansäure liefert. Die blaue Farbe scheint auf ein Gemisch von mangansaurem und übermangansaurem Baryt zu deuten. GM.

Mangan und Strontium.

A. *Mangansaurer Strontian.* — 1. Durch starkes Glühen von Braunstein mit gleichviel Strontian. Blassgrüne, nicht in Wasser lösliche Materie. CHEVILLOT u. EDWARDS. — 2. FROMHERZ glüht 1 Th. Braunstein mit 2 salpetersaurem Strontian.

B. *Uebermangansaurer Strontian.* — Zerfliefslich. MITSCHERLICH. — Setzt man zu wässriger Uebermangansäure überschüssiges Strontianwasser, so geht die violette Farbe der Flüssigkeit allmälig in Hellgrün über, ohne Niederschlag; bei weniger Strontianwasser bleibt sie violett und reagirt bald neutral. FROMHERZ.

Mangan und Calcium.

Kalk und salpetersaurer Kalk liefert so wenig, wie die Erden, beim Zusammenglühen mit Braunstein ein mangansaures Salz. CHEVILLOT u. EDWARDS, FORCHHAMMER, FROMHERZ.

Uebermangansaurer Kalk. Zerfliefslich. MITSCHERLICH.

Mangan und Magnium.

Uebermangansaure Bittererde. — Zerfliefslich. MITSCHERLICH.

Mangan und Alumium.

Schwefelsaures Alaunerde-Manganoxydul. — Findet sich im gewässerten Zustande in, aus durchsichtigen, seidenglänzenden Fasern bestehenden amianthähnlichen Massen. Zeigt ähnlichen Geschmack und Löslichkeit, wie gewöhnlicher Alaun, scheint aber nicht in Oktaedern zu krystallisiren. APJOHN, KANE (*Pogg.* 44, 471).

			APJOHN.	KANE.
MnO	36	7,62	7,33	
Al^2O^3	51,4	10,88	10,65	
4 SO^3	160	33,87	32,79	
25HO	225	47,63	48,15	47,6
MgO,SO^3			1,08	
	472,4	100,00	100,00	

$(MnO,HO,SO^3) + (Al^2O^3,3SO^3) + 24$ Aq. — MnO,HO vertreten KO im Kalialaun, oder NH^3,HO im Ammoniakalaun. KANE.

Mangan und Silicium.

A. *Kieselsaures Manganoxydul.* — a. *Halb.* — α. *Trocken.* Durch Zusammenschmelzen von 2 At. Manganoxydul mit 1 At. Kieselerde erhält man Krystalle, mit denen des Chrysoliths übereinkommend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355). — Auch gehört hierher das von THOMSON untersuchte Erz von Franklin in New Yersey und BREITHAUPTS *Thephroit,* welcher nach RAMMELSBERG mit Salzsäure eine steife Gallerte bildet.

			THOMSON.	RAMMELSBERG. *Thephroit.*
2 MnO	72	69,9	66,60	68,88
SiO^2	31	30,1	29,64	28,66
Fe^2O^3			0,92	FeO 2,92
HO			2,70	CaO,MgO Spur
2 MnO,SiO^2	103	100,0	99,86	100,46

β. *Gewässert.* — *Schwarzer Mangankiesel.* — Amorph, weich, eisenschwarz. Entwickelt beim Erhitzen Wasser, sich hellgrau färbend; wird bei stärkerem Glühen unter Anschwellen noch heller; schmilzt in der äufseren Löthrohrflamme zu schwarzem, in der innern zu grünem Glase. BERZELIUS. Löst sich leicht in Säuren unter Abscheidung von Kieselerde.

			KLAPROTH. Klapperud.
2 MnO	72	59,50	55,8
SiO^2	31	25,62	25,0
2 HO	18	14,88	13,0
2 MnO,SiO^2 + 2 Aq	121	100,00	93,8

b. *Einfach.* — *Kieselmangan, rother Mangankiesel, Rothbraunsteinerz.* — Zeigt 2 Blätterdurchgänge, welche sich unter 92° 55′ und 87° 5′ schneiden; vielleicht mit dem Augit isomorph, von 3,5 bis 3,6 spec. Gew., härter als Apatit, durscheinend, rosenroth. — Liefert vor dem Löthrohr in der innern Flamme ein trübes, rosenrothes Glas, in der äussern eine schwarze metallglänzende Kugel. BERZELIUS.

	At.			Berzelius. a	At.			Dumas. b
CaO				3,12	1	28	14,51	14,57
MgO				0,22			FeO	0,81
MnO	1	36	53,73	49,04	2	72	37,30	36,06
SiO^2	1	31	46,27	48,00	3	93	48,19	48,90
MnO,SiO^2	1	67	100,00	100,00	1	193	100,00	100,34

Im Kieselmangan a von Longbanshyttan ist eine geringe Menge Manganoxydul durch Kalk vertreten, im Bustamit b aus Mexico $^1/_3$. Hierher scheint auch das Bisilicate of manganese von Thomson zu gehören, in welchem ein Theil des Manganoxyduls durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Schmelzt man im Kohlentiegel bei starkem Essenfeuer 1 At. SiO^2 mit 2 At. MnO zusammen, so wird ein grofser Theil des Mangans reducirt, und man erhält nach $^3/_4$stündigem Schmelzen ein hyacinthrothes Glas, 62,1 Th. Manganoxydul auf 37,9 Th. Kieselerde haltend (ungefähr 3MnO, $2SiO^2$); bei noch stärkerer Hitze wird noch mehr Mangan reducirt, und es bleibt eine erbsengelbe Schlacke, welche 48,5 Th. Manganoxydul und 51,5 Th. Kieselerde hält (ungefähr 4MnO,$5SiO^2$). — Auch das Gemisch von MnO mit SiO^2 gibt im Kohlentiegel etwas reducirtes Mangan, unter Bildung einer erbsengelben Schlacke; aber bei dem Verhältnisse von 2MnO auf $3SiO^2$ wird kein Mangan mehr reducirt, und man erhält eine schwammige erbsengelbe Masse. Sefström (*J. techn. Chem* 10, 183).

c. *Vierfach* — Wässriges 4fach kieselsaures Natron gibt mit schwefelsaurem Manganoxydul einen weifsen Niederschlag. Walcker.

B. *Kieselsaures Manganoxyd.* — a. *Drittel.* — *Heteroklin.* — Schiefe rhombische Säulen; von 4,652 spec. Gew., zwischen eisenschwarz und stahlgrau, von braunschwarzem Pulver.

	At.			Ewreinoff. St. Marcel.
KO				0,44
CaO				0,60
Mn^2O^3	3	240	88,56	85,88
Fe^2O^3				8,05
SiO^2	1	31	11,44	10,02
	1	271	100,00	99,99

b. *Halb.* — Hierher gehört das von Berzelius analysirte Braunsteinerz von St. Marcel und der *kieselhaltige Braunstein von Tinzen.* Letzterer ist dicht, von körnigem, etwas blättrigen Bruche, hart, schwarz, schwach metallglänzend, und von dunkelbraunem Pulver. Er verliert bei schwächerem Erhitzen Wasser, bei stärkerem etwas Sauerstoffgas. Er löst sich in erwärmter Salzsäure unter Entwichlung von Chlor und Bildung von Kieselgallerte. Schweflige Säure wirkt blofs in der Hitze ein, und nicht leicht vollständig; wässrige Kleesäure zersetzt das feine Pulver beim 1stündigen Kochen völlig.

	At.			Berzelius. St. Marcel.	At.			Schweizer. Tinzen.	Berthier.
CaO								1,70	
Mn^2O^3	18	1440	76,60	75,80	19	1620	79,65	76,35	67,8
Fe^2O^3	1	78,4	4,17	4,14	1	78,2	4,10	3,70	1,0
Al^2O^3	1	51,4	2,74	2,80				Spur	1,0
SiO^2	10	310	16,49	15,17	10	310	16,25	15,50	15,4
HO								2,75	2,8*
	1	1879,8	100,00	100,00	1	1908,2	100,00	100,00	97,0

* Die 2,8 Proc. bei Berthier's Analyse sind Quarz.

C. *Flusssaures Kieselerde-Manganoxydul.* — MnF,SiF^3 + 7 Aq. — Krystallisirt bei starker Concentration der Lösung in langen, regelmäfsig 6seitigen Säulen; beim langsamen Abdampfen in kürzern Säulen und in Rhomboedern; sehr blassroth. Entwickelt bei der Destillation zuerst 7 At. Wasser, dann Fluorsiliciumgas, und lässt Fluormangan, welches noch die Form der Krystalle besitzt. Leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. Mit Glasflüssen liefert das Manganoxydul ungefärbte oder blassrothe, das Oxyd violettrothe Gläser.

E. *Kieselsaures Süfserde-Manganoxydul.* — Findet sich, Schwefelmangan haltend, als *Helvîn* — Tetraeder. *Fig.* 13 u. 14. Spec. Gew. 3,1. Härter als Apatit. Durchscheinend, gelb, ins Grüne oder Braune. — Schmilzt in der innern Löthrohrflamme unter Aufkochen zu einer trüben gelben Perle; schmilzt schwieriger in der äufsern Flamme, unter dunkler Färbung. Löst sich in Borax langsam zu einem klaren Glase; dieses ist, so lange nicht Alles gelöst ist, gelblich, durch Schwefelnatrium, wird aber nach völliger Lösung in der innern Flamme farblos, in der äufsern amethystroth. Löst sich leichter in Phosphorsalz, unter Abscheidung eines Kieselskeletts, zu einem farblosen, beim Erkalten opalisirenden Glase. Schmilzt mit kohlensaurem Natron nach vorangegangenem Aufschwellen zu einer schwarzen Kugel, die in der innern Flamme braun wird; bildet damit auf Platin bei fortgesetztem Blasen Chamäleon. BERZELIUS. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothion und Abscheidung von Kieselgallerte.

	At.			C. GMELIN.
GO	3	38,1	13,46	12,03
MnO	3	108	38,15	31,82
FeO				5,56
SiO^2	3	93	32,85	33,25
MnS	1	44	15,54	14,00
HO				1,16
	1	283,1	100,00	97,82

Der Süfserde ist etwas Alaunerde beigemischt. — 3 (GO,MnO,SiO^2) + MnS.

F. *Kieselsaures Alaunerde-Manganoxydul. — Gewässert.* — *Karpholith.* — Faserig, von 2,93 spec. Gew., härter als Flussspath, undurchsichtig, strohgelb. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser, dann Flusssäure; schwillt vor dem Löthrohr an, und schmilzt schwierig zu einem trüben, bräunlichen Glase, welches sich in der äufsern Flamme dunkler färbt. BERZELIUS. Wird von Salzsäure kaum angegriffen.

	At.			STROMEYER.	STEINMANN.
CaO				0,27	
MnO	1	36	21,51	19,16	17,09
Fe^2O^3				2,29	FeO 5,64
Al^2O^3	1	51,4	30,70	28,67	26,48
SiO^2	2	62	37,04	36,16	37,53
HO	2	18	10,75	10,78	11,36
F — O				1,47	
	1	167,4	100,00	98,80	98,10

Mangan und Titan.

Titansaures Manganoxydul. — *Greenovit.* — Xsystem 1 u. 1gliedrig. *Fig.* 121 nebst Abstumpfungen von 3 Ecken, so wie der Kanten zwischen y und u, und zwischen y und v; y : u = 87° 10′; y : v = 85° 50′; u : v = 110° 35′. Spec. Gew. 3,84; härter als Flussspath; dunkelrosenroth. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, löst sich nicht in Salzsäure, wird aber durch schmelzendes 2fach-schwefelsaures Kali aufgeschlossen. Hält 24,8 Proc. Manganoxydul, 74,5 Titansäure und eine Spur Kalk. Dufrenoy. — Ist mit dem braunen Titanit isomorph; zeigt 2 Blätterdurchgänge, die sich unter 126° 56′ schneiden; spec. Gew. 3,527. Breithaupt. Hält wesentlich Kieselerde, Plattner, und ist daher Titanit, in welchem der Kalk durch Manganoxydul vertreten ist. Breithaupt.

Mangan und Tantal.

Tantal-Mangan. — Durch Glühen der beiden Oxyde im Kohlentiegel darstellbar. Salzsäure zieht das Mangan aus, und lässt das Tantal als schwarzes Pulver ungelöst. Berzelius.

Mangan und Scheel.

A. *Scheelsaures Manganoxydul.* — a. *Einfach.* — Einfach scheelsaures Natron fällt aus einem neutralen Manganoxydulsalze ein grauweifses Pulver, welches beim Glühen unter hellgelber Färbung Wasser verliert, dann bei starker Hitze unter Verlust des übrigen schmilzt. Das wasserhaltende Pulver tritt an Kali alle Scheelsäure ab; es löst sich in warmer Phosphor- oder Klee-Säure, wenig in kochender Essigsäure, nicht in kalter Salzsäure. Anthon.

	Geglüht.		Anthon.		Ungeglüht.		Anthon.
MnO	36	23,08	24,72	MnO	36	20,69	22
WO^3	120	76,92	75,28	WO^3	120	68,96	67
				2 HO	18	10,35	11
MnO,WO^3	156	100,00	100,00	+ 2 Aq	174	100,00	100

b. *Zweifach* — Zweifach scheelsaure Alkalien schlagen aus Manganoxydulsalzen ein weifses Pulver nieder, welches beim Glühen unter Wasserverlust gelb wird, in wässriger Phosphor-, Klee- und Salpeter-Säure löslich; letztere Lösung trübt sich beim Kochen unter Absatz gelber Scheelsäure. Anthon (*J. pr. Chem.* 9, 339).

	Geglüht.		Anthon.		Ungeglüht.		Anthon.
MnO	36	13,04	13,19	MnO	36	11,88	12
2 WO^3	240	86,96	86,81	2 WO^3	240	79,21	79
				3 HO	27	8,91	9
$MnO,2WO^3$	276	100,00	100,00	+ 2 Aq	303	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelmangan.* — MnS,WS^3. — Löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Berzelius.

Mangan und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Manganoxydul.* — Molybdänsaures Kali verursacht in der Auflösung des salzsauren Manganoxyduls einen bräunlichweifsen Niederschlag, der in 40 bis 50 Th. Wasser löslich ist. RICHTER.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdanmangan.* — a. *Mit Ueberschuss des Schwefelmangans.* — Man fällt die Auflösung von b, oder ein Gemisch aus einem Manganoxydulsalze und dem in Wasser gelösten Dreifachschwefelmolybdänkalium durch Ammoniak. Dunkelrothes Pulver, das beim Trocknen mehr braun wird. Durch uberschüssiges Ammoniak noch weiter zersetzbar, und sich dann durch Oxydation schwärzend.

b. *Zu gleichen Atomen.* — Man digerirt Dreifachschwefelmolybdän mit überschüssigem gewässerten Schwefelmangan und mit Wasser. Die braungelbe Lösung trocknet zu einem durchsichtigen, nicht krystallischen Firniss ein. Dasselbe Salz bildet sich beim Versetzen eines Manganoxydulsalzes mit dem in Wasser gelösten Dreifachschwefelmolybdänkalium, und es erfolgt daher keine Fällung.

c. *Mit Ueberschuss des Schwefelmolybdäns.* — Bildet sich bei Digestion des Schwefelmangans mit überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän als eine unauflösliche Verbindung. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänmangan.* — Durch Fällen eines Manganoxydulsalzes mittelst des in Wasser gelösten Vierfachschwefelmolybdänkaliums. Rothes Pulver. BERZELIUS.

Mangan und Vanad.

A. *Vanadigsaures Manganoxydul.* — Durch doppelte Affinität. Braun. Unter Wasser der Luft dargeboten, färbt es sich gelb und verschwindet allmälig, während schwarze Krystalle von vanadsaurem Manganoxydul anschiefsen. BERZELIUS.

B. *Vanadsaures Manganoxydul.* — a. *Einfach.* — Man fällt das gelbe wassrige Gemisch von vanadsaurem Ammoniak und überschüssigem salzsauren Manganoxydul durch Weingeist, wäscht den rostgelben Niederschlag mit Weingeist, löst ihn in Wasser, und überlässt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten. Kleine braunschwarze Krystalle, ein rothes Pulver liefernd, in kaltem Wasser wenig mit gelber Farbe löslich, daraus durch Weingeist fällbar. — b. *Zweifach.* — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in kleinen rothen Körnern; löst sich in Wasser mit gelber Farbe, und wird daraus durch Weingeist als gelbes Pulver gefällt. Löst sich schwierig, mit gelber Farbe, in kaltem Wasser. BERZELIUS.

Mangan und Chrom.

A. *Chrom-Mangan.* — 1 Th. Chromoxyd, mit 1 Th. Manganoxydul im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, liefert eine luftbeständige Legirung, weder in Salz-, noch in Salpeter-Säure, und nur bei langerem Kochen in Salpeter-Salzsaure löslich. Bachmann.

B. *Chromsaures Manganoxydul.* — a. *Halb.* — Manganoxydulsalze werden durch einfach-chromsaures Kali gelbbraun gefarbt, und geben nach einiger Zeit einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich theils an die Wandungen des Gefafses, theils als Haut über die Flüssigkeit setzt, und bei gröfserer Verdünnung krystallisch erscheint. Unter dem Mikroskop bemerkt man zuerst die Bildung rothbrauner Körner, welche wachsen; hierauf die Bildung feiner Nadeln, weiche bei auffallendem Lichte dunkelschokoladebraun, bei durchfallendem satt braunroth erscheinen. Der Niederschlag tritt an kochendes Kali die Chromsäure ab; er löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit, die durch Weingeist grün wird; er löst sich in verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure mit pomeranzengelber Farbe. Warington (*Phil. Mag. J.* 21, 380). Etwas in Wasser löslich. Grouvelle. vgl. Reinsch (*Pogg.* 55, 97).

Bei 100° getrocknet.			Warington.	Reinsch.
2MnO	72	50,71	51,07	50,9
CrO^3	52	36,62	36,71	37,3
2HO	18	12,67	12,20	11,8
$2MnO, CrO^3 + 2Aq$	142	100,00	99,98	100,0

b. *Einfach?* — Wässrige Chromsäure löst das Mangan langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas, das Oxydul und kohlensaure Oxydul schneller. — Nicht krystallisirbare, kastanienbraune Flüssigkeit, sauer reagirend, von scharfem, metallischen Geschmacke. Lässt beim öfteren Abdampfen fast alles Mangan, stärker oxydirt, niederfallen. John. Weder einfach- noch zweifach-chromsaures Kali fällt die Manganoxydulsalze sogleich; doch bewirkt vorzüglich ersteres nach einiger Zeit einen braunschwarzen Niederschlag. Thomson.

Fernere Verbindungen des Mangans.

Mit Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Gold zu weifsen, spröden und strengflüssigen Gemischen.

VIERUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

ARSĒN.

SCHEELE. *Opusc.* 2, 28; auch *Crell N. Entd.* 3, 125.
BERGMAN. *Opusc.* 2, 272.
BUCHOLZ. Arsensäure. *Scher. J.* 9, 397. — Arsenige Säure. *Schw.* ,137
LAUGIER. *Ann. Chim.* 85, 26.
FISCHER. *Schw.* 6, 236; 12, 155; 39, 364. — *Kastn. Arch.* 11, 224.
THOMSON. Oxydationsstufen des Arsens. *Ann. Phil.* 4, 171; auch *Schw.* 17, 422. — Arsensaure Salze. *Ann. Phil.* 15, 81; auch *Schw.* 29, 430.
BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* 5, 179; 11, 225.
GEHLEN. Verhalten des Arsens zum Kali. *Schw.* 15, 501.
GAY-LUSSAC. Verhalten des Arsens zum Kali. *Ann. Chim. Phys.* 3, 136.
PFAFF. Arsensäure. *Schw.* 45, 95.
BUCHNER. Arsensäure. *Schw.* 45, 419.
GUIBOURT. *J. de Chim. med.* 2, 55.
STROMEYER de hydrogenio arseniato. *Comment. Soc. Gott.* 16, 141.
PROUST. Arsenwasserstoffgas. *Scher. J.* 8, 285. — Schwefelarsen. *Scher. J.* 9, 287; auch *Gilb.* 25, 178.
THÉNARD. Schwefelarsen. *Ann. Chim.* 59, 284; auch *N. Gehl.* 2, 685.
BERZELIUS. Schwefelarsen und dessen Verbindungen mit anderen Schwefelmetallen. *Schw.* 34, 46. Ferner: *Pogg.* 7, 1 u. 137.
DUMAS. Arsenwasserstoffgas und Chlorarsen. *Ann. Chim. Phys.* 33, 355; auch *Pogg.* 9, 308.
SOUBEIRAN. Wasserstoffarsen und Arsenwasserstoffgas. *J. Pharm.* 16, 335; auch *Pogg.* 19, 191. Ausz. *Schw.* 59, 222.
GRAHAM. Arsensaure Salze. *Phil. Transact.* 1833, 2, 253; auch *Pogg.* 32, 33.

Arsenik, Scherbenkobold, Näpfchenkobold, Fliegengift, Arsenic, Cobaltum der Materialisten.

Geschichte. Schon seit längeren Zeiten bekannt, besonders als Schwefelarsen und als arsenige Säure. BRANDT stellte 1733 die ersten genauen Versuche über seine chemische Natur an. SCHEELE entdeckte 1775 die Arsensäure und das Arsenwasserstoffgas; H. DAVY entdeckte das Wasserstoffarsen; BERZELIUS untersuchte vorzüglich die stöchiometrischen Verhältnisse des Arsens und seine mannigfachen Schwefelverbindungen.

Vorkommen. Gediegen; als arsenige Säure; als arsensaurer Kalk, Bittererde, Bleioxyd, Eisenoxydul, Eisenoxydoxydul, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd; als Zweifach- und Dreifach-Schwefelarsen; als Schwefelarsen, mit andern Schwefelmetallen verbunden, wie im Fahlerz, Tennantit, lichten Rothgiltigerz und Silberkupferglanz; in Verbindung mit einem andern Metalle im Arsenmangan, Arseneisen, Arsenkobalt und Arsennickel; in Verbindung mit einem andern Metall und mit Schwefelmetall zugleich im Arsenikkies, Kobaltglanz, Nickelglanz und in manchem Nickelantimonglanz. — Kleine Mengen des Arsens und seiner Verbindungen finden sich auch in andern

Erzen und daraus dargestellten Producten, wie in Schwefel, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphor, in Schwefelantimon und hieraus verfertigten Präparaten, in Zink, Zinn und manchem Eisenoxyd. — Auch im Olivin, welcher das Meteoreisen aus Sibirien (von Pallas) und das von Atakama begleitet (nicht im terrestrischen Olivin), finden sich Spuren Arsen. Rumler (*Pogg.* 49, 591). — Die Angabe von Orfila u. Couerbe (*J. Chim. med.* 15, 462 u. 632), nach welcher die Knochen und das Muskelfleisch des gesunden Menschen, und die Knochen des gesunden Pferdes, Ochsen und Hammels Arsen enthalten sollten, von Danger u. Flandin und Chevallier (*J. Chim. med.* 17, 84), Barbot, Fauré u. Magouty (*J. Chim. med.* 17, 654), Pfaff (*Repert.* 74, 106), Steinberg (*J. pr. Chem.* 25, 384) und Jacquelain (*Compt. rend.* 16, 30) bekämpft, wurde später von Orfila (*Ann. Chim. Phys.* 77, 159) als unbegründet zurückgenommen.

Darstellung im Großen. Durch Erhitzen des Arsenikkieses in irdenen Röhren bis zur Sublimation des Arsens. — Hierbei zerfällt der Arsenikkies = Fe^2, As, S^2 in 2FeS, die zurückbleiben, und in sich sublimirendes As. Die Röhren, von welchen mehrere in einem gemeinschaftlichen Ofen horizontal liegen, sind 3 Fufs lang, 1 Fufs weit; man schiebt ein 8 Zoll langes, durch Aufrollen eines Eisenblechs verfertigtes Rohr zur Hälfte in den aus dem Ofen hervorragenden Theil einer solchen Röhre, und kittet eine irdene Vorlage darüber. Das Arsen sublimirt sich in der Blechröhre als eine zusammenhängende, im Innern krystallische Masse, die man nach dem Erkalten durch Aufbiegen der Blechröhre ablöst.

Reinigung. Durch nochmalige Sublimation. — Das käufliche Arsen hält theils Arsensuboxyd und Schwefelarsen, welche flüchtiger als Arsen sind, theils fixe Theile, wie Bergart, Arsenikkies u. s. w. beigemengt. Bei der Sublimation verflüchtigen sich Suboxyd und Schwefelarsen zuerst und setzen sich im kälteren Theil des Apparats an, oder entweichen als Dampf, während sich das Arsen dem Feuer näher sublimirt. Ein Zusatz von Kohlenpulver ist dienlich. Der Apparat besteht entweder aus 2 übereinandergesetzten und mit Thon zusammengekitteten Tiegeln, deren unterer das käufliche Arsen hält, und mit der untern Hälfte, auf welche das Feuer wirkt, in das Loch eines Eisenblechs eingesenkt ist; oder aus einem Glaskolben, zur Hälfte mit Arsen gefüllt, über dessen Hals eine Glasröhre, oben mit einem Kohlenstöpsel lose verschlossen, mit Lehm, den man nachher trocknet, gekittet ist. Der Glaskolben befindet sich zu $\frac{2}{3}$ in einem mit Sand gefüllten Tiegel, der mit glühenden Kohlen umgeben wird. Das Arsen setzt sich an den obern Theil des Glaskolbens, ist aber, wegen nicht völlig abgeschlossener Luft, zum Theil mit Oktaedern von arseniger Säure besetzt. vgl. Bette (*Ann. Pharm.* 33, 355). — Um das Arsen ganz frei von Suboxyd und arseniger Säure zu erhalten, sublimirt man es in einer weiten Glasröhre in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas. Man darf nur kleine Mengen von Arsen anwenden, sonst verstopft sich die Röhre bald durch das sublimirte Arsen. — Auch kann man im Kleinen metallisches Arsen erhalten durch Glühen eines Gemenges von arseniger Säure und schwarzem Fluss (II, 20) in einem ähnlichen Sublimirapparat, oder durch Glühen von arsenigsaurem Kalk in einer Röhre, durch welche Wasserstoffgas geleitet wird.

Eigenschaften. Xsystem 3 u. 3gliedrig. Spitzes Rhomboeder. *Fig.* 151; $r^3 : r^5 = 85° 26'$; spaltbar nach r und p. Aufserdem kommt ein noch spitzeres Rhomboeder vor, ferner ein stumpfes, *Fig.* 141, wobei $r^3 : r^5 = 114° 26'$, und ein noch stumpferes. Breithaupt (*Pogg.* 7, 527; *Schw.* 52, 168). Nach früheren Angaben und auch nach der von Elsner (*J. pr. Chem.* 22, 344) kommt das Arsen in Oktaedern vor; vielleicht jedoch sah man hierfür das entscheitelte spitze Rhomboeder (*Fig.* 153) an. — Spec. Gew. 5,6281 Karsten, 5,672

Herapath, 5,76 Lavoisier, 5,939 Guibourt (8,31 Bergman). Nicht sehr hart; sehr spröde. — Zinnweifs ins Stahlgraue; stark glänzend. — Verdampft, ohne zuvor zu schmelzen, bei dunkler Glühhitze. — Es verdampft in einer Glasröhre noch nicht bei 294°; auch nicht in eben schmelzendem Zink, sondern erst bei einer in der Dunkelheit sichtbaren Glühhitze. Mitchell. Sucht man es durch Erhitzen in verschlossenen Gläsern zu schmelzen, so werden diese zersprengt, ohne dass Schmelzung erfolgt. Fischer. — Scharf giftig.

Verbindungen des Arsens.

Arsen und Sauerstoff.

A. *Arsensuboxyd.*

Das meiste metallische Arsen, bei gewöhnlicher Temperatur der feuchten Luft ausgesetzt, überzieht sich allmälig mit einer schwarzen Rinde, und zerfällt endlich zu einem schwarzen Pulver. — Manches Arsen, wie es scheint, das dichtere, behält an der Luft Glanz und Festigkeit, und nimmt nicht an Gewicht zu. Berzelius, Buchner (*Repert.* 21, 28), Thomson (*Ann. Phil.* 18, 130). — In trockner Luft verändert sich das Arsen nicht, und nachdem es derselben längere Zeit ausgesetzt gewesen war, hält es sich auch länger an feuchter, wohl weil es sich mit fremdartigen Stoffen (organischem Hauch) bedeckte. Aber frisch der feuchten Luft dargeboten, läuft es bald mit Bronzefarbe an, und bedeckt sich in einigen Tagen mit Suboxyd; rascher bei 30 bis 40°; doch zerfallen ganze Stücke nie, sondern überziehen sich blofs mit einer Schicht Suboxyd. Schlägt sich auf das gepulverte Arsen Wasser nieder, so entsteht zugleich arsenige Säure. v. Bonsdorff.

Eigenschaften. Braunschwarz, flüchtiger als Arsen, minder flüchtig als arsenige Säure; riecht in Dampfgestalt knoblauchartig, dem Phosphor ähnlich. Erhitzt man Arsen in einer lufthaltigen Röhre in so eben nach dem Schmelzen erstarrtem Zink, so sublimirt sich ein weifser Ring von arseniger Säure, darunter ein brauner von Suboxyd; bringt man hierauf die Röhre in kochendes Quecksilber, so verflüchtigt sich der weifse Ring; der braune bleibt zurück, bis er sich zu arseniger Säure oxydirt und so verflüchtigt. Mitchell.

Ungefähre Berechnung.

As	75	90,36
O	8	9,64
AsO	83	100,00

Die Berechnung gründet sich darauf, dass 100 Th. gepulvertes Arsen an der Luft nach Berzelius höchstens 8, nach Bonsdorff 11 Th. Sauerstoff aufnehmen.

Proust betrachtet das Suboxyd als blofses Gemenge von Metall und arseniger Säure; aber dann müsste die Oxydation des Arsens bis zur vollständigen Umwandlung in arsenige Säure fortgehen.

Zersetzungen. Bei abgehaltener Luft gelinde erhitzt, zerfällt es in verdampfende arsenige Säure und zurückbleibendes Metall. Berzelius, Mitchell. Tritt an heifse Salzsäure arsenige Säure ab, während Metall bleibt. Berzelius. — In Wasser und kalten Säuren nicht löslich.

B. *Arsenige Säure.* AsO^3.

Arsenoxyd, weifser Arsenik, Arsenikblumen, Rattengift, Hüttenrauch, Giftmehl, Acide arsenieux, Oxyde d'arsenic.

Bildung. 1. Arsen, an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, verbrennt unter Bildung eines röthlichen, knoblauchartig riechenden Rauchs zu arseniger Säure; bei stärkerer Erhitzung mit blassblauer Flamme. — Ein Stück Arsen, in einer Zange einen Augenblick ans Licht gehalten, verbrennt einige Zeit mit blassblauer Flamme; wenn diese aufhört, so fährt es fort, unter Bildung eines bräunlichen Rauchs, abzunehmen, bis es fast völlig verbrannt ist. Auch durch Sublimation in Wasserstoffgas gereinigtes Arsen fährt nach dem Anzünden fort, langsam zu verbrennen. — Zuerst scheint neben der arsenigen Säure Suboxyd zu entstehen, welches den röthlich- oder bräunlich-weifsen, nach Knoblauch riechenden Rauch bildet, dann völlig zu arseniger Säure verbrennt; denn der Dampf der reinen arsenigen Säure zeigt keinen Knoblauchgeruch, und das metallische Arsen verflüchtigt sich nicht bei der niedrigen Temperatur, bei welcher die Verbrennung noch vor sich geht. Wirft man daher im Brennen begriffenes Arsen in eine Glasröhre, so sublimirt sich kein Arsen. Mitchell (*Sill. amer. J.* 19, 122). — 2. Mit Wasser bedeckt, verwandelt sich das Arsen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in arsenige Säure. — Das Wasser absorbirt den Sauerstoff der Luft, trägt ihn auf das Arsen über, und löst die gebildete arsenige Säure auf. — Bläst man Luft durch Wasser, in welchem Arsenpulver vertheilt ist, so gibt es schon nach 10 bis 15 Minuten mit Hydrothion eine starke gelbe Färbung. Orfila (*J. Chim. med.* 6, 6). — Ist das Arsenpulver blofs mit Wasser befeuchtet, so oxydirt es sich noch rascher. Hieraus ist wohl die Beobachtung von Boullay (*J. Pharm.* 13, 433) und von Schwabe (*Br. Arch.* 11, 262) zu erklären, nach welcher in gröfserer Menge (zu 8 Pfund) gepulvertes Arsen sich an der Luft erhitzt. In Boullay's Fall stieg die Erhitzung bis zur Entzündung, und als diese durch Befeuchten mit Wasser gehoben war, brach sie in der, in einem Packet versandten Masse nach einigen Tagen wieder aus. Denn nach Büchner (*Br. Arch.* 19, 258) erfolgt diese Erhitzung blofs, wenn das Arsen beim Stofsen mit Wasser befeuchtet wird. — 3. Arsendampf, mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet, liefert höchst wenig Wasserstoffgas. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 364). — Reines Wasser, mit Arsen gekocht, löst etwas arsenige Säure auf, während Wasserstoffarsen als braunes Pulver bleibt. Orfila. — Arsen, mit Kalihydrat nicht bis zum Glühen erhitzt, erzeugt unter Wasserstoffgasentwicklung arsenigsaures Kali und Arsenkalium. Soubeiran. Das Ausführlichere s. bei Bildung der Arsensäure Nr. 6. — Bei gewöhnlicher Temperatur und abgehaltener Luft verändert sich das Arsen nicht in ausgekochtem Wasser. Bonsdorff. — 4. Mit kochendem Vitriolöl liefert das Arsen unter Entwicklung von schwefliger Säure und mit verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd arsenige Säure. Kochende concentrirte Salzsäure entwickelt kein Wasserstoffgas, und löst kein Arsen. H. Rose, Gm. Das Gegentheil behauptet Berthollet (*Stat. chimique* 2, 395).

Darstellung. Durch Rösten arsenhaltiger Erze in einem Ofen, von welchem aus der Rauch in einen langen horizontalen Rauchfang, den *Giftfang*, oder in ein Gebäude,

den *Giftthurm*, welcher viele Kammern neben und über einander enthält, geleitet wird. Das in diesen Räumen sublimirte *Giftmehl, Arsenikmehl*, wird für sich oder unter Zusatz von wenig Pottasche, um den Schwefel zurückzuhalten, in einem eisernen Kessel, auf welchen mehrere eiserne cylindrische Ringe über einander gekittet sind, bis zum Verdampfen erhitzt. Die meiste arsenige Säure verdichtet sich in den Ringen bei einer dem Schmelzpunct nahen Temperatur, und sintert zu einer glasigen Masse, dem *weifsen Arsenikglas*, zusammen. Der nicht verdichtete Theil des Dampfes wird vom obersten Ringe aus durch ein Rohr in eine Verdichtungskammer geleitet, worin er sich als Mehl sublimirt. — Reinigung von etwa beigemengtem Schwefelarsen durch nochmalige Sublimation mit etwas Kali. — Manches Arsenikglas, z. B. das vom Andreasberg, hält Antimonoxyd; dasselbe bleibt bei der Sublimation nur einem kleinen Theile nach zurück; kalte Salzsäure zieht aus solchem Arsenikglase allmälig vorzugsweise das Antimonoxyd aus, und gibt daher mit Hydrothion zuerst einen gelbrothen, dann erst einen gelben Niederschlag; beim Auflösen desselben in warmer Salpetersäure bleibt Arsensäurehaltendes Antimonoxyd, welches sich leicht in Salz- oder Wein-Säure zu einer Flüssigkeit löst, welche alle Reactionen der Antimonoxydlösungen zeigt. WIGGERS (*Ann. Pharm.* 41, 347).

Eigenschaften. Die arsenige Säure kommt in 2 krystallischen und im amorphen Zustande vor.

a. *Oktaedrische arsenige Säure.* Wird erhalten: 1. Bei der Sublimation, wenn der Dampf gleich so stark abgekühlt wird, dass die Säure sogleich fest wird, ohne in den halbgeschmolzenen Zustand überzugehen. Auch das Giftmehl gehört hierher, nur dass es meistens metallisches Arsen, Schwefelarsen und andere Unreinigkeiten hält. — 2. Beim Erkalten der in der Hitze gesättigten wässrigen Lösung. — 3. Beim längern Aufbewahren des weifsen Arsenikglases, wobei dieses in einen undurchsichtigen Porcellan- oder Schmelz-ähnlichen Zustand übergeht; *undurchsichtiges Arsenikglas.* — Nach (1) und (2) durchsichtige, lebhaft glänzende, regelmäfsige Oktaeder und Tetraeder. Spec. Gew. des undurchsichtigen Arsenikglases 3,529 TAYLOR (*Phil. Mag. J.* 9, 482), 3,695 GUIBOURT; der durch Digestion des Arsens mit Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser erhaltenen arsenigen Säure 3,7202 KARSTEN.

b. *Gerad rhombische arsenige Säure.* Wird in sehr seltenen Fällen durch Sublimation erhalten, und scheint mit dem natürlichen Antimonoxyd isomorph zu sein. In einem Kobaltröstofen zeigten sich wasserhelle, perlglänzende, biegsame, dünne, 6seitige Tafeln sublimirt, parallel mit der Hauptfläche leicht spaltbar (bisweilen mit daraufsitzenden Oktaedern), und bei der Sublimation, oder aus der Auflösung in heifsem Wasser in Oktaedern und Tetraedern anschiefsend; frei von Arsensäure. WÖHLER (*Pogg.* 26, 177).

c. *Amorphe arsenige Säure.* Das frisch bereitete, durchsichtige Arsenikglas. Spec. Gew. 3,698 bei 4° im luftleeren Raume, LE ROYER u. DUMAS, 3,7026 KARSTEN,

3,7385 GUIBOURT, 3,798 TAYLOR. Wasserhelles Glas von muschligem Bruch.

Die durchsichtige glasige Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur in Monaten trübe, dann weiſs und undurchsichtig, nach FUCHS (*Schw.* 67, 429), sofern sie aus dem amorphen Zustande in den krystallischen übergeht. — Das Arsenikglas wird sowohl an der Luft undurchsichtig, als in verschlossenen Lufthaltenden Gefäſsen. Bei 100° tritt nach REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 144) die Undurchsichtigkeit schnell ein. Dagegen bleibt das Glas Jahrelang durchsichtig beim Aufbewahren unter Wasser, CHRISTISON (*Pogg.* 36, 494), oder unter Weingeist, oder für sich bei völligem Abschluss der Luft, H. ROSE (*Pogg.* 52, 454). Dagegen wird sie unter Salzsäure undurchsichtig. WIGGERS. — Nach KRÜGER (*Kastn. Arch.* 2, 473) wird das Glas nur an feuchter Luft undurchsichtig, unter Gewichtszunahme von $^1/_{160}$. — Löst man 1 bis $1^1/_2$ Th. durchsichtige Säure in einem Gemisch von 6 Th. rauchender Salzsäure und 2 Th. Wasser durch $^1/_4$stündiges Kochen, und lässt dann möglichst langsam erkalten, so schieſst die arsenige Säure in durchsichtigen Oktaedern an, und hierbei ist die Bildung eines jeden Krystalles von einem Funken begleitet; beim Schütteln, welches das Anschieſsen vieler neuer Krystalle bewirkt, entstehen eben so viele Funken. Hat man in obigem Gemisch 4 oder 6 Th. Arsenikglas gelöst, so erleuchtet die krystallisirende Lösung ein dunkles Zimmer. So lange sich noch Krystalle absetzen, zeigt sich noch Leuchten beim Schütteln, daher noch am zweiten und sehr schwach am dritten Abend. Kocht man hierauf, wodurch der Rest der glasigen Säure gelöst wird, so zeigt sich beim Krystallisiren neues Leuchten, nur schwächer. — Bei raschem Abkühlen scheidet sich pulvrige Säure ab, unter geringer oder gar keiner Lichtentwicklung. — Auch die Lösung in einem heiſsen Gemisch von Salzsäure und so wenig Salpetersäure, dass nicht *alle* arsenige Säure in Arsensäure verwandelt wird, zeigt starkes Leuchten. Kochende verdünnte Schwefelsäure löst weniger arsenige Säure und zeigt nur bisweilen etwas Licht. Salpetersäure und Essigsäure, die noch weniger lösen, zeigen gar keines. — Porcellanartig gewordene Säure, sofern sie noch etwas durchsichtige hält, so wie Giftmehl, zeigen nach dem Auflösen in Salzsäure sehr schwaches Leuchten beim Schütteln. H. ROSE (*Pogg.* 35, 481).

Die arsenige Säure schmilzt bei plötzlich einwirkender Hitze oder bei verstärktem äuſsern Druck zu Glas. Die glasige arsenige Säure c lässt sich schmelzen, ehe sie bedeutend verflüchtigt wird, die krystallisirte a scheint einen höheren Schmelzpunct zu haben, und verdampft vor der Schmelzung. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 155). — Die Säure verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, FARADAY (*Pogg.* 19, 551); sie verdampft leichter als das Metall, nach MITCHELL schon bei 218°. Spec. Gew. des Dampfes 13,85, MITSCHERLICH. Der farblose Dampf zeigt keinen Knoblauchgeruch. SCHEFFER, FISCHER. Nur wenn man die Säure auf desoxydirenden Körpern, wie Kohle oder Eisen, erhitzt, zeigt sie Knoblauchgeruch. — Die gelöste arsenige Säure röthet schwach Lackmus. Nach GUIBOURT röthet bloſs die in der Hitze bereitete, dann abgekühlte Lösung der durchsichtigen Säure Lackmus; die der undurchsichtig gewordenen bläut nach ihm geröthetes Lackmus; ich fand auch letztere Lösung Lackmus schwach röthend. — Die Säure schmeckt herb und schwach metallisch, hintennach süſslich. Eines der heftigsten scharfen Gifte.

			Thomson.	Thénard.	H. Davy.	Proust.	Mitscherlich.	Berzelius.	Richter.
As	75	75,76	70,37	74,24	75	75,2	75,73	75,782	86,86
3 O	24	24,24	29,63	25,76	25	24,8	24,27	24,218	13,14
AsO^3	99	100,00	100,00	100,00	100	100,0	100,00	100,000	100,00

	Maafs.	Spec. Gew.
Arsendampf	1	10,3995
Sauerstoffgas	3	3,3279
Arsenigsäuredampf	1	13,7274

($As^2O^3 = 2 . 470,04 + 3 . 100 = 1240,08$. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Die in Wasser gelöste Säure gibt im Kreise der Volta'schen Säule am positiven Pole Sauerstoffgas, am negativen Arsenwasserstoffgas und metallisches Arsen, jedoch langsamer, als die Arsensäure. Bischof. vgl. Simon (I, 347). — 2. Bei einer höchstens bis zum Rothglühen gehenden Hitze entziehen Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium und Zink (diese 3 unter lebhafter Feuerentwicklung, Gay-Lussac u. Thénard, Gehlen) und andere Metalle sammtlichen Sauerstoff, Wasser, Kohlensäure, Phosphorsäure, schweflige Säure oder Metalloxyd bildend; das durch Phosphor oder Schwefel reducirte Arsen tritt mit einem Theile dieser Stoffe in Verbindung. Bringt man in das Ende einer feinen Glasröhre eine Spur arseniger Säure, darüber einen Kohlensplitter und erhitzt zuerst diesen, dann auch die arsenige Säure über der Weingeistlampe, so sublimirt sich in den kalten Theil metallisches Arsen. Setzt man das Gemenge der arsenigen Säure mit kohlensaurem Natron auf Kohle der innern Löthrohrflamme aus, so zeigt sich der Knoblauchgeruch. Berzelius. — 3. Wässrige phosphorige oder unterphosphorige Säure, mit arseniger Säure so weit eingekocht, dass sich Phosphorwasserstoffgas entwickelt, reduciren das Arsen. — 4. Aus der wässrigen Lösung reduciren Zink, Kadmium und Zinn sehr langsam etwas Arsen; bei Zusatz von Salzsäure erfolgt die Reduction durch diese Metalle rascher, und sie erfolgt dann auch, wiewohl langsamer, durch Antimon, Wismuth, Blei und Kupfer. Die Reduction ist nie vollständig; bei Zink fällt braunes pulvriges Wasserstoffarsen nieder; Eisen reducirt nicht, sondern oxydirt sich, und bildet arsenigsaures Eisenoxyd. Fischer (*Pogg.* 9, 260). Das meiste Arsen jedoch entwickelt sich bei Gegenwart von Salzsäure als Arsenwasserstoffgas. — 5. Mit Kalk erhitzt, zerfällt die arsenige Säure nach Wollaston, unter Feuerentwicklung, in arsensauren Kalk und sich sublimirendes Metall; eben so verhält sie sich nach Gay-Lussac gegen kohlensaures Kali. Neben dem arsensauren Kalk entsteht um so mehr arsenigsaurer, je schwächer die Glühhitze. Simon. — 6. Die in Wasser gelöste Säure zersetzt sich mit Hydrothion, bei Gegenwart einer stärkeren Säure, schnell in Dreifach-Schwefelarsen und Wasser. $AsO^3 + 3HS = AsS^3 + 3HO$.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässrige arsenige*

Säure. — Die arsenige Säure löst sich höchst langsam in kaltem Wasser, schneller in kochendem. Die in der Hitze gesättigte Lösung hält auf 1 Th. arsenige Säure gegen 10 bis 12 Th. Wasser; beim Erkalten scheidet sie soviel arsenige Säure in kleinen, wasserfreien Krystallen ab, dass 1 Th. arsenige Säure in 20 bis 30 Th. Wasser gelöst bleibt.

1 Th. arsenige Säure löst sich in 7,72 kochendem Wasser, wenn sie undurchsichtig geworden, in 9,33, wenn sie noch durchsichtig ist, Guibourt; in 10,5, Wenzel; in 11,34, Fischer; in 12, Klaproth; in 12,2, Bucholz; in 15, Brandt, Justi, Bergman; in 16, Rud. Aug. Vogel; in 21, wenn die Säure durchsichtig, und in 24, wenn sie undurchsichtig ist, Taylor; in 24, Lamethrrie; in 40, Pörner; in 64, Baumé; in 80, Navier; in 200, Nasse; in 640, Hagen. — Soll sich 1 Th. arsenige Säure in 12 Th. Wasser lösen, so muss man einen Ueberschuss derselben mit Wasser kochen; kocht man 1 Th. Säure mit 12 Th. Wasser, so bleibt viel Säure ungelöst; selbst bei 1 Th. Säure auf 50 bis 60 Wasser ist zur völligen Lösung längeres Sieden nöthig. — Kocht man die durch Kochen mit überschüssiger Säure und Abgiefsen von derselben erhaltene gesättigte Lösung ununterbrochen auf die Hälfte ein, so bleibt alle Säure gelöst, so dass 1 Th. derselben auf 6 Wasser kommt. Fischer.

Nach längerem Stehen dieser Lösung in der Kälte bleibt 1 Th. arsenige Säure gelöst in 16 Wasser bei 16° und in 20 bei 7°, Bucholz; in 33, Klaproth; in 38,45 nach 3 Tagen, in 55 nach 8 Tagen, in 64,5 nach 2 bis 3 Wochen, bei 10°, Fischer; in 33,52, wenn es undurchsichtig gewordene arsenige Säure war, und in 55,06, wenn es durchsichtige war, Guibourt; in 38 Wasser, nach $^1/_2$ Jahr, wenn es undurchsichtige Saure war, in 53 bis 71 Wasser nach 48 Stunden, wenn es durchsichtige war, Taylor.

Beim mehrtägigen Zusammenstellen von kaltem Wasser mit überschüssiger gepulverter arseniger Säure löst sich 1 Theil derselben auf in 50 Wasser, Bucholz; in 66, Fischer; in 80, Bergman; in 80, wenn es undurchsichtig gewordene Säure, in 103, wenn es noch durchsichtige ist, Guibourt; in 96 bei 10°, Spielmann; in 96 bei 35°, Hahnemann; in 320 bei 20°, Nasse (*Schw.* 5, 217); in 400, Klaproth (*Schw.* 6, 231).

Stellt man 1 Th. gepulverte arsenige Säure 10 Tage lang bei 19 bis 25° mit 5 bis 10 Th. Wasser zusammen, so hält die Lösung auf 1 Th. Säure 50 Wasser; dasselbe Verhältniss tritt in 25 Tagen ein, wenn man 1 Th. Säure mit 40 Th. Wasser zusammenstellt. Wendet man auf 1 Th. Säure 80 Wasser an, so hält die Lösung $^1/_{90}$, bei 160 Th. Wasser $^1/_{180}$, bei 240 Th. Wasser $^1/_{280}$, bei 1000 Th. Wasser $^1/_{1200}$ und selbst bei 16000 bis 100000 Th. Wasser auf 1 Säure bleibt bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Tagen ein Theil derselben ungelöst. Die durchsichtige löst sich viel schneller, als die undurchsichtige. Fischer. — Gepulverte undurchsichtige Säure wurde mit verschiedenen Mengen von Wasser in verschlossenen Flaschen an einen kühlen Ort gestellt. Nach 18 Jahren ergab sich Folgendes: 1 Th. arsenige Säure auf 1000 Th. Wasser: Völlige Lösung; die Flüssigkeit hält blofs arsenige, keine Arsensäure. — 1 Th. arsenige Säure auf 100 Th. Wasser: Es sind 0,017 Th. der Säure ungelöst geblieben. — 1 Th. Säure und 35 Th. Wasser: Das Ungelöste beträgt 0,35 Th., also 1 Th. Säure in 54 Th. Wasser gelöst. Gm.

Die Ursache dieser sehr langsamen Auflösung der arsenigen Säure in kaltem Wasser ist in der geringen Adhäsion und Affinität des Wassers gegen die arsenige Säure und in der grofsen Cohäsion der letzteren zu suchen. Fischer's Annahme, das Arsenikglas löse sich blofs in sofern in Wasser, als es sich stärker oxydire, welche Oxydation bei kaltem

Wasser durch ungleichförmige Vertheilung des Sauerstoffs erfolge, so dass ein mit weniger Sauerstoff begabtes, unlösliches, graues Arsenoxyd ungelöst bleibe, bei heifsem Wasser dagegen durch den Sauerstoff des Wassers, jedoch so, dass der Wasserstoff nicht als Gas in Freiheit gesetzt werde, sondern in der Flüssigkeit lose gebunden bleibe, — widerspricht der Erfahrung; denn BUCHOLZ und PFAFF fanden gleich mir reines Arsenikglas vollständig in kaltem Wasser löslich, und von einer Oxydation durch den Sauerstoff des Wassers, so, dass der Wasserstoff nicht frei wird, ohne dass doch angegeben werden kann, in welche andere Verbindung er tritt, ist es unmöglich, sich einen klaren Begriff zu machen. vgl. auch PHILLIPS (*Ann. Phil.* 8, 152).

Die Auflösung ist wasserhell; sie röthet sehr schwach Lackmus; sie wird durch Hydrothionwasser gelb gefärbt, und bei Zusatz von einer stärkeren Säure gelb gefällt; sie gibt mit überschüssigem Kalkwasser einen weifsen, mit Kupferoxyd-Ammoniak einen zeisiggrünen und, bei Zusatz von wenig Alkali, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und mit Quecksilbersublimat einen weifsen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen eigelben Niederschlag; sie färbt die rothe Auflösung des übermangansauren Kali's braungelb (das Gemisch entfärbt sich bei mehrtägigem Stehen unter Absatz brauner Flocken); sie färbt chromsaures Kali grün; sie entfärbt die wässrige und weingeistige Lösung von Iod oder Brom; sie gibt, mit Salzsäure versetzt, auf Kupfer einen grauen metallglänzenden Ueberzug; sie entwickelt mit Salzsäure und Zink Arsenwasserstoffgas.

Die Gränze der gelben Färbung durch Hydrothion zeigt sich bei 1 Th. arseniger Säure auf 10000 Th. Wasser. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 584). — Die der gelben Fällung durch Hydrothion bei Gegenwart von Salzsäure bei 1 Th. arseniger Säure auf 80000 Th. Flüssigkeit, LASSAIGNE; auf 90000 Th. Flüssigkeit, REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 133); auf 160000 Th., BRANDES u. EBELING (*Br. Arch.* 25, 269). — Die Fällung durch Kalkwasser tritt höchstens noch ein bei 4000 Th. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 49), bei 5000 Th. LASSAIGNE Wasser auf 1 Th. arsenige Säure. — Die Gränze der Fällung durch schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak zeigt sich bei 1 Th. arseniger Säure auf 160500 Th. Wasser, LASSAIGNE, auf 250000 Th. Wasser, BRANDES u. EBELING; soll jedoch der Niederschlag noch die charakteristische Farbe zeigen, so darf das Wasser nicht über 12000 Th. betragen. HARTING. — Die grüne Färbung des chromsauren Kali's zeigt sich noch bei 1000facher Verdünnung. BRANDES u. EBELING. — Die mit Salzsäure versetzte wässrige arsenige Säure liefert schnell einen grauen metallischen Ueberzug auf blankem Kupfer. (Die Lösung der arsenigen Säure in concentrirter Salzsäure in der Kälte erst nach einigen Tagen und Wochen, in der Wärme rasch.) Der Ueberzug wird beim Kochen der Flüssigkeit schwarz und löst sich in schwarzen Schuppen ab. Der graue Ueberzug zeigt sich beim Kochen noch bei 100000facher Verdünnung sogleich, bei 200000facher nach ¼ Stunde, und die Gränze der Reaction liegt bei der 250000 bis 300000fachen Verdünnung. Wässrige arsenige Säure, ohne Salzsäure, wirkt nicht auf Kupfer. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 244).

b. Mit stärkern Säuren vereinigt sich die arsenige Säure zu Salzen, worin sie die Basis bildet, und welche daher *Arsenoxydsalze* genannt werden können. In einigen Säuren, besonders mehreren Mineralsäuren, ist die arsenige Säure fast

blofs in der Hitze auflöslich, und sie fällt in der Kälte fast ganz aus ihnen nieder; die Salzsäure und einige Pflanzensäuren behalten von diesem Körper auch in der Kälte viel aufgelöst. Die Arsenoxydsalze werden durch Hydrothion gelb gefällt, liefern mit Zink Arsenwasserstoffgas und metallisches Arsen, und setzen auf blankes Kupfer Arsen ab.

c. Mit salzfähigen Grundlagen bildet die arsenige Säure die *arsenigsauren Salze*. Die Affinität zwischen Säure und Basis ist nur gering, daher diese Salze durch viele andere Säuren, oft schon durch Kohlensäure, unter Fällung eines weifsen Pulvers, zersetzt werden. Für sich erhitzt, werden die meisten arsenigsauren Salze zersetzt; einige lassen die arsenige Säure verdampfen, während die Basis bleibt; die Salze der fixen Alkalien und einige andere entwickeln Arsen, während arsensaures Salz bleibt ($5AsO^3 = 3AsO^5 + 2As$). Das arsensaure Silberoxyd verliert arsenige Säure und lässt ein Gemenge von arsensaurem Silberoxyd und metallischem Silber; nur das arsensaure Bleioxyd widersteht der Glühhitze, und die arsenigsaure Bittererde wird nur sehr unvollständig zersetzt. Simon (*Pogg.* 40, 435). — Mit Kohlenpulver erhitzt, sublimiren die arsenigsauren Salze metallisches Arsen, doch kann sich hierbei, z. B. bei Kupfer, auch ein Arsenmetall erzeugen. — Ihr Gemenge mit Kohlenpulver (besonders bei Zusatz von Boraxsäure), oder mit kleesaurem Kalk, in der an eine enge Glasröhre geblasenen Kugel geglüht, liefert sublimirtes Arsen. — Sie geben, mit kohlensaurem Natron gemengt, auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme Knoblauchgeruch. — Die nicht in Wasser löslichen arsenigsauren Salze lösen sich in Salzsäure und mehrere auch in schwefel-, salz- oder salpeter-saurem Ammoniak. — Die in Wasser gelösten arsenigsauren Alkalien werden durch Kalkwasser und Kalksalze weifs, durch Kupferoxydsalze gelblichgrün, durch salpetersaures Silberoxyd eigelb gefällt; durch Hydrothion nicht, aufser bei Zusatz einer stärkeren Säure, so wie auch alle nicht in Wasser lösliche arsenigsaure Salze nach ihrer Lösung in Salzsäure durch Hydrothion sogleich gefällt werden, wobei, wenn das mit der arsenigen Säure verbundene Metalloxyd ebenfalls durch Hydrothion fällbar ist, ein zusammengesetztes Schwefelmetall entstehen kann.

d. Wenig in Weingeist löslich.

C. *Arsensäure.* AsO^5.

Arseniksäure, Acide arsenique.

Bildung. 1. Wässriges Chlor, Bergman, Brom, Balard und Iod, Simon (*Repert.* 65, 198) verwandeln das Metall und die arsenige Säure in Arsensäure. Eben so wirkt ein Gemisch aus Salpeter- und Salz-Säure. Scheele. Ist das Gemisch aus Salz- und Salpeter-Säure so verdünnt, dass es kein Chlor entwickelt, so greift es das Arsen nur beim Erwärmen an, oder bei Zusatz einiger Tropfen Untersalpetersäure. Millon. — 2. Kochende stärkere Salpetersäure liefert mit dem Metall oder der arse-

nigen Säure Arsensäure. THOMSON. Bei zu wenig Säure gibt das Arsen zuerst ein weifses Pulver von arseniger Säure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt beim Kochen mit Arsen ein Gemisch von arseniger und Arsensäure. GM. — 3. Arsen in gasförmiger oder wässriger unterchloriger Säure bildet Arsensäure, freies Chlor und wenig Chlorarsen; arsenige Säure in wässriger unterchloriger Säure liefert Arsensäure und Chlorgas; Arsen in wässrigen unterchlorigsauren Alkalien wird blank, und bildet arsensaures Alkali. BALARD. — 4. Beim Verpuffen des Metalls oder der arsenigen Säure mit Salpeter. — 5. Beim Verpuffen des Metalls mit chlorsaurem Kali, welches schon durch Stofs veranlasst wird. — 6. Beim Glühen eines arsenigsauren Alkali's entsteht arsensaures Alkali unter Verflüchtigung von Arsen. — Auch beim Glühen der arsenigen Säure mit kohlensaurem Kali, unter Austreibung der Kohlensäure, GAY-LUSSAC, oder mit Kalk, WOLLASTON. — Erhitzt man Arsen mit Kalihydrat nicht bis zum Glühen, so entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung arsenigsaures Kali und Arsenkalium; wegen der Bildung letzterer Verbindung entwickelt die Masse beim Auflösen in Wasser Arsenwasserstoffgas, GEHLEN; erhitzt man sie bis zum schwachen Glühen, so verliert sie blofs das überschüssige Arsen; aber bei stärkerem verflüchtigt sich Arsen der arsenigen Säure und es bleibt arsensaures Kali, SOUBEIRAN. Natronhydrat wirkt ähnlich, doch hält die durch gelindes Erhitzen gebildete braune Masse weniger Arsen-Alkalimetall, und braust daher mit Wasser weniger auf. Barythydrat liefert mit Arsen unter Wasserstoffgasentwicklung eine braune Masse, welche mit Wasser wenig Gas entwickelt, und blofs arsenigsauren Baryt enthält. Auch Kalkhydrat und Bittererde liefern blofs arsenigsaures, kein arsensaures Salz. Auch wenn man den Dampf des Arsens über glühenden Baryt oder Kalk leitet, so entsteht ein schwarzes Gemenge von arsenigsaurem Salz und von Arsenbaryum oder Arsencalcium; doch ist die Zersetzung sehr unvollständig. SOUBEIRAN. Diese Angabe, dass Kalk kein arsensaures Salz liefert, widersprichl der obigen von WOLLASTON; vielleicht wandte dieser eine höhere Temperatur an, als SOUBEIRAN. — 7. Arsenigsaures Kupferoxyd zerfällt durch Kali in arsensaures Kali und in Kupferoxydul. VAUQUELIN (*J. Pharm.* 9, 230).

Darstellung. 1. 4 Th. arsenige Säure werden mit 1 Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. und 12 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in einer Retorte oder einem Glaskolben erhitzt, bis zur Trockne abgedampft und sehr schwach rothgeglüht. BUCHOLZ. — 2. THOMSON löst das Arsen in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ab, trennt die gebildete Arsensäure von der arsenigen durch Auflösen in Wasser, und dampft wieder zur Trockne ab.

Eigenschaften. Fest; nach dem Schmelzen farblos, durchsichtig und glasähnlich, nach längerem Aufbewahren oder, wenn sie minder stark erhitzt wurde, weifs und undurchsichtig. Spec. Gew. 3,391 BERGMAN, 3,729 HERAPATH, nach schwachem Glühen 3,7342 KARSTEN. — Schmilzt bei schwacher Glühhitze. Röthet stark Lackmus. Ist anfangs beinahe geschmacklos, schmeckt dann sehr scharf und sauer; höchst giftig.

			Thomson. später	Thomson. früher.	Proust.	Mitscherlich.	Berzelius.	Thénard.	Bucholz.
As	75	65,22	61,29	65,62	65	65,04	65,283	65,4	72
5 O	40	34,78	38,71	34,38	35	34,96	34,717	34,6	28
AsO^5	115	100,00	100,00	100,00	100	100,00	100,000	100,0	100

($As^2O^5 = 2 . 470{,}04 + 5 . 100 = 1440{,}08$. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Die wässrige Lösung scheidet im Kreise der Volta'schen Säule rasch am negativen Pole Arsen [und Arsenwasserstoffgas?] und am positiven Sauerstoffgas ab. Bischof. — 2. Die trockne Säure, einer etwas über ihren Schmelzpunct gehenden Glühhitze ausgesetzt, zerfällt in Sauerstoffgas und in verdampfende arsenige Säure. Der bei Unterbrechung des Versuchs unzersetzt bleibenden Arsensäure ist etwas arsenige Säure beigemischt, welche theils schon beim Auflösen in heifsem Wasser ungelöst bleibt, theils sich beim Abdampfen dieser Lösung abscheidet. Bucholz, Richter. — 3. Wasserstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium, Mangan, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Arsen selbst entziehen der trocknen Arsensäure bei höherer Temperatur entweder allen Sauerstoff, oder verwandeln sie in arsenige Säure. Quecksilber und Silber zersetzen die Säure nur bei sehr hoher Temperatur, Gold und Platin gar nicht. Diese Desoxydation ist oft mit Feuerentwicklung verbunden, wie bei Kalium und Natrium, Gay-Lussac u. Thénard, bei Eisen, Scheele und bei Zink, Berzelius. — 4. Die wässrige Säure zerfällt mit Zink, Zinn oder Eisen in arsensaures Metalloxyd und in Arsenwasserstoffgas. Das Eisen fällt dabei etwas Arsen in schwarzen Nadeln, und das Zink als schwarzes Pulver. Fischer (*Pogg.* 9, 261), Mohr (*Ann. Pharm.* 23, 219). — 5. Die wässrige Säure, unter Phosphorwasserstoffgas, bedeckt sich schnell mit einem dunkel kupferfarbigen Ueberzug, wohl von Phosphorarsen. Graham. — 6. Die trockne Arsensäure absorbirt Hydrothiongas, Fünffach-Schwefelarsen und Wasser bildend, A. Vogel; die wässrige Arsensäure wird durch hindurchgeleitetes Hydrothiongas erst nach mehreren Minuten bis Stunden getrübt, um so schneller, je concentrirter, und erst bei längerer Einwirkung vollständig als Fünffach-Schwefelarsen gefällt. $AsO^5 + 5HS = AsS^5 + 5HO$. Bei Gehalt an arseniger Säure erfolgt augenblickliche Trübung. vgl. Pfaff; Buchner (*Schw.* 45, 95 u. 419). — 7. Unterschwefligsaures Natron fällt langsam in der Kälte, schnell in der Wärme aus der wässrigen Arsensäure Fünffachschwefelarsen. Himly (*Ann. Pharm.* 43, 150). $5(NaO,S^2O^2) + AsO^5 = 5(NaO,SO^3) + AsS^5$. — 8. Die wässrige Arsensäure, mit schwefliger gemischt, setzt bald grofse Oktaeder von arseniger Säure ab; Erhitzen beschleunigt diese Reduction. Wöhler (*Ann. Pharm.* 30, 224).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Krystallisirte Arsensäure.* — In der concentrirten wässrigen Lösung bilden

sich zuweilen grofse, äufserst zerfliefsliche Krystalle. MITSCHERLICH.

β. *Wässrige Arsensäure.* — Die Arsensäure zerfliefst langsam an der Luft; sie löst sich langsam in 6 Th. kaltem Wasser auf, schneller in 2 Th. heifsem; beim Abdampfen der Auflösung erhält man eine syrupartige und endlich eine terpenthinartige Materie, aus der sich kleine Krystalle von Arsensäure absetzen. BUCHOLZ. Die möglichst concentrirte Lösung hat nach A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 9, 319) ein spec. Gewicht von 2,550; sie enthält auf 100 Th. Säure nur 40,5 Th. Wasser; sie bleibt bei — 26° flüssig; an der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, wodurch ihr spec. Gewicht auf 1,935 sinkt. Die wässrige Arsensaure ist farblos; sie wird durch Hydrothion sehr langsam gelb gefällt, schneller durch 1stündiges Digeriren mit einem Hydrothionalkali und dann Versetzen mit Salzsaure; sie gibt mit überschüssigem Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser einen weifsen Niederschlag; mit Kupferoxydammoniak einen blassgrünblauen; mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen. Sie fällt salpetersaures Quecksilberoxydul gelbweifs und salpetersaures Quecksilberoxyd gelb. Sie ändert nicht die Farbe des chromsauren und übermangansauren Kali's.

b. Mit salzfähigen Grundlagen erzeugt sie die *arsensauren Salze.* Die Affinität der Arsensaure zu den Salzbasen ist viel gröfser, als die der arsenigen Säure. Die Arsensäure braucht, gleich der gewöhnlichen Phosphorsäure, zur Bildung eines normalen Salzes 3 At. Basis; aufserdem bildet sie gleich dieser Salze mit 2 und 1 At. Basis, worin der fehlende Theil der Basis durch 1 oder 2 At. basisches Wasser vertreten ist. Modificationen, der Pyro- und Meta-Phosphorsäure entsprechend, scheint sie nicht zu bilden. GRAHAM. — Die drittel- und die halb-sauren arsensauren Alkalien reagiren alkalisch, die einfach-sauren sauer. Mehrere arsensaure Salze, besonders einfach-saure, sind schmelzbar. Die meisten arsensauren Salze halten, wofern die Basis fix und nicht geneigt ist, der Arsensäure Sauerstoff zu entziehen, eine starke Glühhitze ohne Zersetzung aus; nur die einfach-sauren verlieren hierbei einen Theil der Säure in Gestalt von Sauerstoffgas und arseniger Säure. Mit Kohle geglüht, entwickeln sie Arsen, oder sie geben ein Arsen-Metall. Aus ihrem Gemenge mit Kohle und Boraxsäure, in dem kugelförmig aufgeblasenen Theil einer Glasröhre geglüht, sublimirt sich ein Arsenspiegel. Ihr Gemenge mit kohlensaurem Natron gibt auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme den Knoblauchgeruch. — Auch Wasserstoffgas entwickelt in der Glühhitze aus mehreren Salzen (Natron, Zinkoxyd) metallisches Arsen. — Die salzsaure Lösung der arsensauren Salze gibt bei der Sättigung mit Hydrothion allmälig einen Niederschlag von Fünffach-Schwefelarsen, um so langsamer, nach Stunden, je ver-

dünnter; ist die Basis ebenfalls aus der sauren Lösung durch Hydrothion fällbar, so fällt eine Verbindung des Schwefelarsens mit dem andern Schwefelmetall nieder. Aus diesem Niederschlag zieht bei Kadmium, Blei, Kupfer und einigen andern Metallen verdünntes Ammoniak das Schwefelarsen aus, nach der Filtration durch Salzsäure zu fällen, während das andere Schwefelmetall auf dem Filter bleibt; ist aber das andere Schwefelmetall (z. B. Zweifach-Schwefelzinn) ebenfalls in Ammoniak löslich, so löst Ammoniak beide Schwefelmetalle. — Wie freies Hydrothion wirkt ein Hydrothionalkali und hinterher Salzsäure. — Die in Wasser gelösten Salze, mit unterschwefligsaurem Natron gekocht, lassen bei Zusatz von Salzsäure Fünffachschwefelarsen fallen. — Kali entzieht den Salzen der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde wenigstens den gröfsten Theil der Säure. — Nur die Salze der löslicheren Alkalien lösen sich auch bei 3 At. Basis auf 1 At. Säure in Wasser; die übrigen blofs in überschüssiger Arsen-, Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure (je nach der Basis), so wie in Ammoniaksalzen, besonders in Salmiak. Das arsensaure Silberoxyd jedoch ist nicht in Ammoniaksalzen löslich. Die in Wasser gelösten drittel- oder halbarsensauren Alkalien geben mit Baryt- oder Kalk-Wasser, mit den Salzen des Baryts, Strontians und Kalks, der Erden und des Manganoxyduls, Zinnoxyduls, Zinkoxyds, Bleioxyds und Eisenoxyds einen weifsen, mit denen des Uranoxyds und Quecksilberoxyduls einen gelbweifsen, mit denen des Quecksilberoxyds einen gelben, des Kobaltoxyds einen rosenrothen, des Nickeloxyds einen grünen, des Kupferoxyds einen blassgrünblauen, des Platinoxyds einen hellbraunen, und des Silberoxyds einen braunrothen Niederschlag. Diese Niederschläge lösen sich gröfstentheils in Arsen-, Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure, so wie in Ammoniaksalzen. — Arsensaures Kali fällt das schwefelsaure Uranoxyd noch bei einer Verdünnung, bei welcher auf 1 Th. Arseusäure 10000 Th. Wasser kommen, und gibt noch bei 20000 Wasser eine sehr schwache Trübung; mit schwefelsaurem Zink gibt es bei 500 Wasser einen Niederschlag, bei 1000 eine schwache Trübung; mit schwefelsaurem Eisenoxydul bei 10000 Th. Wasser einen Niederschlag, bei 30000 eine sehr schwache Trübung, und mit Bleizucker bei 15000 Th. Wasser erst nach längerer Zeit einen Niederschlag, bei 60000 eine sehr schwache Trübung. Brandes u. Ebeling. — Alle in Wasser oder Salpetersäure gelöste arsensaure Salze geben mit Bleiessig einen weifsen Niederschlag, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohr unter Verbreitung des Arsengeruches schmilzt.

Arsen und Wasserstoff.

A. *Wasserstoff-Arsen.*

1. Lässt man im Kreise der Volta'schen Säule die —El. durch Arsen ins Wasser treten, so bedeckt es sich mit Wasserstoffarsen. H. Davy. So erhielt Magnus, der jedoch eine viel schwächere Batterie anwandte, nur eine Spur, und Soubeiran aus demselben Grunde nichts. — 2. Beim Auflösen von Arsen-Kalium oder -Natrium bleibt Wasserstoffarsen zurück. H.

DAVY; GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Braunes Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen Wasserstoffgas, und verbrennt, an der Luft erhitzt. H. DAVY. Auch wenn es zuvor bei 100° in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet wurde, gibt es in stärkerer Hitze Wasserstoffgas, und zwar frei von Arsen. MAGNUS. — Es scheint nach SOUBEIRAN's Versuchen zu sein: AsH^2.

B. *Arsenwasserstoffgas.* AsH^3.

Gas hydrogène arsenié. — Bildung. 1. Beim Behandeln des Arsen-Kaliums oder -Natriums mit Wasser, oder beim Auflösen des Arsen-Zinks, -Zinns oder -Eisens in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure. — 2. Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, welche arsenige Säure beigemischt enthält. Das Zink oxydirt sich hierbei auf Kosten des Wassers und der arsenigen Säure zugleich: $6Zn + 3HO + AsO^3 + 6SO^3 = 6(ZnO, SO^3) + AsH^3$. Eisen, statt Zink, neben Schwefel- oder Salz-Säure, liefert kein Arsenwasserstoffgas, und Zinn sehr wenig. L. A. BUCHNER (*Repert.* 59, 234); DUPASQUIER (*Compt. rend.* 14, 511). Wässrige arsenige Säure mit Zink, ohne Zusatz einer andern Säure, entwickelt kein Gas. GM. — 3. Beim Auflösen des Zinks, Zinns oder Eisens in wässriger Arsensäure oder einem Gemisch derselben mit Salz- oder Schwefel-Säure. SCHEELE. $8Zn + 3HO + AsO^5 + 8SO^3$ (oder AsO^5) $= 8(ZnO, SO^3)$ (oder ZnO, AsO^5) $+ AsH^3$. — Der Angabe von FISCHER (*Pogg.* 9, 261) zuwider, nach welcher wässrige Arsensäure, wenn sie keine andere Säure beigemischt enthält, mit Zink reines Wasserstoffgas entwickeln soll, erhielt ich auch mit völlig reiner Arsensäure und Zink Arsenwasserstoffgas.

Darstellung. 1. Man stellt Kalium- und Arsen-haltendes Antimon dar durch 2stündiges Glühen von 2 Th. Schwefelantimon, 2 Th. Weinstein und 1 arseniger Säure im verschlossenen Tiegel, und behandelt es nach dem Pulvern mit Wasser. SERULLAS (*J. Phys.* 98, 136). Diesem Gase ist nur wenig freies Wasserstoffgas beigemengt. SOUBEIRAN. — 2. Man schmelzt Zink mit gleichviel Arsen in einer irdenen Retorte zusammen, und löst die gepulverte Legirung in einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser, oder besser, in concentrirter Salzsäure. SOUBEIRAN. — So erhält man reines Gas, während dem aus Arsenzinn durch Salzsäure und besonders dem aus Zink und Arsenpulver durch Salz- oder Schwefel-Säure entwickelten Gase viel freies Wasserstoffgas beigemengt ist. SOUBEIRAN. Auch A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 345) erhielt mit einer Legirung von 32,1 Th. Zink und 37,6 Th. Arsen mit Salzsäure ein ganz reines Gas. — 3. Man löst Zink, mit der doppelten Menge arseniger Säure gemengt, in verdünnter Schwefelsäure, PROUST, oder in mit arseniger Säure gesättigter Salzsäure; oder in Salz- oder Schwefel-Säure, die mit Arsensäure gemischt ist.

Das Gas lässt sich über Wasser auffangen. Gröfste Vorsicht, dass nichts eingeathmet werde.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. 2,695 DUMAS. Wegen Beimengung von Wasserstoffgas wurde das spec. Gew. früher zu

niedrig bestimmt. — Verwandelt sich unter — 40° in eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur wieder zu Gas wird. STROMEYER. — Riecht sehr widerlich, eckelerregend, tödtet kleine Thiere sogleich, erregt, auch mit viel Luft gemengt, Uebelkeit, Erbrechen, Schwindel und Beklemmung. Aeufserst giftig. Bei GEHLEN und bei BULLACKE, welche dieses Gas eingeathmet hatten, traten theils sogleich, theils erst nach einigen Tagen heftigere Vergiftungszufälle ein, welche aller ärztlichen Hülfe ungeachtet ihr Leben in 9 und 12 Tagen beendigten. — Röthet nicht Lackmus.

						Oder:	
				Maafs.	Spec. Gew.	Maafs.	Sp. Gew.
As	75	96,15	Arsendampf	1	10,3995	¼	2,5999
3 H	3	3,85	Wasserstoffgas	6	0,4160	1½	0,1040
AsH^3	78	100,00	Arsenwasserstoffg.	4	10,8155	1	2,7039

Zersetzungen. 1. Schon die Hitze der Weingeistlampe reicht hin, das Gas in Wasserstoffgas und sich absetzendes Arsen zu zersetzen. GAY-LUSSAC. Hierbei liefert 1 Maafs Arsenwasserstoffgas 1½ Maafs reines Wasserstoffgas. SOUBEIRAN. vgl. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 347). — 2. Das Gas, in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas, lässt sich durch flammende Körper oder durch den elektrischen Funken entzünden. Mit überschüssigem Sauerstoffgas verpufft es heftig mit weisser Flamme, unter Bildung von Wasser und arseniger Säure; hierbei verzehrt 1 Maafs Arsenwasserstoffgas 1½ Maafs Sauerstoffgas. DUMAS, SOUBEIRAN. 4 Maafs Arsenwasserstoffgas halten 1 Maafs Arsendampf und 6 Maafs Wasserstoffgas; 1 Maafs Arsendampf nimmt, um arsenige Säure zu bilden, 3 M. Sauerstoffgas auf, und 6 M. Wasserstoffgas brauchen 3 M.; also auf 4 M. Arsenwasserstoffgas 3 + 3 = 6 Maafs Sauerstoffgas = 1 : 1½. Nach STROMEYER sollte 1 Maafs Arsenwasserstoffgas 0,613, nach THÉNARD 2 Maafs Sauerstoffgas verdichten; erstere Angabe erklärt sich aus der Beimengung von Wasserstoffgas. — Bei einer ungenügenden Menge von Sauerstoffgas verbrennt vorzugsweise der Wasserstoff, und es setzt sich metallisches Arsen an die Wandungen des Gefäfses. — An der Luft entzündet, verbrennt es mit blauweifser Flamme, unter Bildung von Wasser und arseniger Säure, und, wenn die Luft nicht reichlich hinzutritt, unter Absatz unverbrannten Arsens als ein schwarzbrauner Ueberzug auf die Gefäfse. — 3. Mit lufthaltigem Wasser in Berührung. STROMEYER, oder mit Luft gemengt, SOUBEIRAN, scheidet das Gas nach längerer Zeit metallisches Arsen ab. — Dem Sonnenlichte dargeboten, überzieht das Gas die Wandungen des Glases in wenigen Tagen mit einer schwarzen Schicht, während es im Dunkeln in 8 Tagen nur einige schwarze Flocken absetzt; aber auch bei mehrmonatlicher Einwirkung der Sonne im Sommer wird nicht alles Arsen ausgeschieden. A. VOGEL. [War das Gas ganz frei von Luft, so ist anzunehmen, dass das Licht wie Glühhitze wirkt; war Luft zugegen, dass das Licht die Oxydation begünstigt; im erstern Falle müsste das Gas an Volum zu-, im letztern abnehmen.] — 4. In Berührung mit wasserfreier Schwefelsäure scheidet das Gas unter Bildung schwefliger Säure Arsen ab,

welches sich in Arsensäure [arsenige?] verwandelt. Aimé (*J. Pharm.* 21, 87). Auch Vitriolöl zersetzt das Gas bei gewöhnlicher Temperatur unter Fällung brauner Flocken, die sich bei gelindem Erhitzen lösen. Das mit 1 Th. Wasser gemischte Vitriolöl wirkt schwierig ein, das mit 3 Th. verdünnte gar nicht. Soubeiran. — 5. Zu unterchlorigsaurem Gas tretend, verbrennt das Arsenwasserstoffgas mit blauer Flamme zu Arsensäure und Salzsäure, und wenn es nicht im Ueberschuss einwirkt, unter Entwicklung von Chlor. Balard. — 6. Untersalpetersäure und Salpetersäure zersetzen das Gas augenblicklich unter Oxydation des Wasserstoffes und Absatz von Arsen, welches sich dann auch oxydirt. Rauchende Salpetersäure bewirkt Explosion und Flamme. Stromeyer. Lässt man das reine Gas unter eine mit Salpetersäure gefüllte Glocke treten, so verschwindet es völlig, die Wandungen mit einer braunen Schicht bedeckend. Soubeiran. — Nach Simon (*Pogg.* 41, 563 ist concentrirte Salpetersäure ohne Wirkung auf das Gas.

7. Chlorgas nimmt aus dem Gase unter Feuerentwicklung den Wasserstoff auf, und scheidet braunes Arsen ab, welches bei überschüssigem Chlor in Chlorarsen, und wenn zugleich Wasser zugegen ist, in arsenige und Arsensäure übergeht. Stromeyer, Berzelius, Soubeiran. Jede Blase Chlorgas, die zum Arsenwasserstoffgas tritt, erzeugt unter Entflammung Salzsäure und einen braunen Nebel von Arsen. Berzelius. Auch aus einem Gemenge von 1 Maafs Arsenwasserstoffgas und 50 Maafs Luft oder Wasserstoffgas scheidet 1 Bläschen Chlorgas Arsen ab, welches das Gefäfs bedeckt. A. Vogel. Ist das Arsenwasserstoffgas mit viel kohlensaurem Gas gemengt, so wird es durch Chlor ohne Feuerentwicklung zersetzt, und auch dann zeigt sich das abgeschiedene Arsen frei von Wasserstoff. Soubeiran. Aus einem Gemenge von Arsenwasserstoffgas und Hydrothiongas schlägt Chlorgas Schwefelarsen nieder. Stromeyer. — Wässriges Chlor bildet mit dem Gase Salzsäure und arsenige oder Arsen-Säure. — 8. Wässriges Brom, durch welches das Gas geleitet wird, hält alles Arsen als arsenige Säure zurück, unter gleichzeitiger Bildung von Hydrobrom. Simon. — 9. Iod zersetzt das Gas langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Hydriod und Iodarsen; Wasser bildet mit dem Gemisch eine farblose Flüssigkeit, welche dieselben Producte enthält. Soubeiran. Leitet man das Gas durch weingeistiges Iod, so wird unter Entfärbung der Flüssigkeit nur ein Theil des Arsens als arsenige Säure zurückgehalten; bei fortgesetztem Durchleiten entsteht auch etwas schwarzer Niederschlag. Simon. — 10. Schwefel, im Gase erhitzt, bewirkt unter Bildung von Hydrothion zuerst die Sublimation von Arsen, dann von Schwefelarsen. Gay-Lussac u. Thénard, Soubeiran. — 11. Phosphor, bis zum Verdampfen im Gase erhitzt, erzeugt durchsichtige, beim Erkalten erstarrende Tropfen von Phosphorarsen und schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas. — 12. Erhitztes Kalium oder Zinn, Gay-Lussac u. Thénard, oder Zink, Dumas, entziehen dem Gase alles Arsen, Wasserstoffgas von anderthalbfachem Volum lassend. Gay-Lussac u. Thénard erhielten von 1 Maafs Arsenwasserstoffgas 1,37 bis 1,55 Maafs Wasserstoffgas; Dumas 1,48. Da

sich das Arsenwasserstoffgas auch beim Erhitzen für sich zersetzt, und z. B. bei Anwendung von Zinn sich ein Theil des Arsens für sich abscheidet, so scheint das Zinn nicht wesentlich zur Zersetzung beizutragen. Soubeiran.

13. Erhitztes Kali- oder Natron-Hydrat zersetzt das Gas schnell unter Bildung von arsenigsaurem Alkali, welches bei stärkerem Erhitzen in, mit Arsenkalium gemengtes, arsensaures Kali übergeht; dabei wird nicht blofs der Wasserstoff des Arsenwasserstoffgases frei, sondern zugleich Wasserstoff des Wassers, welches den Sauerstoff zur Bildung der arsenigen Säure liefert. Soubeiran. Wässriges Kali und Natron ist ohne Wirkung. — 14. Erhitzter wasserfreier Baryt wird im Gase unter Freimachung des Wasserstoffes zu einem braunschwarzen Gemenge von arsenigsaurem Baryt und Arsenbaryum. Soubeiran. Erhitzter Kalk wirkt nicht anders zersetzend, als blofse Hitze. Soubeiran. — 15. Die Lösungen mancher schweren Metallsalze zersetzen das Gas in Wasser und Arsenmetall. z. B. Kupfervitriol: $3 (CuO,SO^3) + AsH^3 = Cu^3As + 3 HO + 3 SO^3$. Soubeiran. Die Kupfervitriollösung verdichtet alles Arsenwasserstoffgas und lässt das beigemengte Wasserstoffgas rein zurück. Dumas. Die Verdichtung erfolgt sehr langsam. Simon. Trocknes schwefelsaures Kupferoxyd erleidet dieselbe Zersetzung; trocknes Chlorkupfer liefert ebenfalls Drittelarsenkupfer und Salzsäure. Kane (*Pogg.* 44, 471). — Die Salze des Mangans, Zinks und Zinns werden durch das Arsenwasserstoffgas sehr langsam zersetzt; salzsaures Zinnoxyd gibt dabei einen gelbbraunen Niederschlag. Soubeiran. — 16. Trocknes Einfach- oder Halb-Chlorquecksilber bildet mit dem Arsenwasserstoffgase Wasserstoffarsen und veränderliche Mengen von salzsaurem Gas. Dumas. [Was wird aus dem Quecksilber?] Mit der wässrigen Lösung des Einfachchlorquecksilbers gibt das Gas einen braungelben Niederschlag, welcher 1 At. As, 6 Hg und 3 Cl hält H. Rose (*Pogg.* 51, 423). $6 HgCl + AsH^3 = 3 Hg^2Cl, As + 3 HCl$. s. *Quecksilber* — 17. Aus den Salzen des Silbers, Goldes, Platins und Rhodiums fällt das Arsenwasserstoffgas diese Metalle, während arsenige Säure gelöst bleibt. Soubeiran. z. B. bei salpetersaurem Silberoxyd: $6 (AgO, NO^5) + AsH^3 = 6 Ag + AsO^3 + 3 HO + 6 NO^5$. — Das salpetersaure Silberoxyd zersetzt das Gas sehr leicht und vollständig. Simon. Das niederfallende Silber hält eine Spur Arsen; leitet man das Arsenwasserstoffgas durch essigsaures Silberoxyd, so bilden die aufsteigenden Blasen schwarze Flocken von Silber und gelbe Kreise von arsenigsaurem Silberoxyd, welches bei weiterem Durchleiten des Arsenwasserstoffgases ebenfalls zersetzt wird. Lassaigne (*J. Chim. med.* 16, 685). — Salzsaures Platinoxyd entzieht dem Gase alles Arsen und gibt bald einen schwarzen Niederschlag, welcher aus Arsen und Platin besteht. Simon. — Das Arsenwasserstoffgas fällt nicht die Salze der Alkalien, Erden und Eisenoxyde, Soubeiran; auch nicht den Brechweinstein und den Bleizucker, Simon.

Verbindungen. 1 Maafs Wasser verschluckt ⅕ Maafs Arsenwasserstoffgas. und erhält dadurch die Eigenschaft, die oben genannten Metallsalze dunkel zu fällen. Soubeiran. — Das Gas wird nicht merklich verschluckt von wässrigen Alkalien, Weingeist und Aether, dagegen reichlich von Terpenthinöl und ein wenig von fettem Oel.

Auf der Bildung und den Zersetzungen des Arsenwasserstoffgases beruht die treffliche Methode der Arsenentdeckung von Marsh (*N. Ed. Phil. J.* 1836, 229; auch *Repert.* 59, 220; — *Phil. Mag. J.* 15, 282; 18, 441). Hierbei muss sich das Arsen in dem verdächtigen Körper in dem Zustande der arsenigen oder Arsensäure befinden, oder in diesen übergeführt werden; auch hat man die beigemengte organische Materie, die die chemische Wirkung erschweren und Schaum erzeugen würde, ganz oder theilweise zu beseitigen. Man erreicht beides zugleich durch Verpuffen der zur Trockne abgedampften Masse mit Salpeter, worauf man den Rückstand mit Schwefelsäure und Wasser bis zum Austreiben aller Salpeter- und salpetrigen Säure erhitzt, die Flüssigkeit mit Kali beinahe sättigt, und von den erzeugten Krystallen des schwefelsauren Kalis abgiefst; oder durch Verpuffen mit einem Gemenge von 12 Th. chlorsaurem Kali und 1 Th. Kalihydrat, worauf man in Wasser löst und die Lösung mit Schwefelsäure sättigt; oder durch Erhitzen der thierischen Masse mit Vitriolöl oder concentrirter Salpetersäure bis zur anfangenden Verkohlung und Auskochen mit Wasser, oder indem man durch die in Wasser fein vertheilte Masse oder durch das mit Salz- oder Schwefel-Säure haltendem Wasser dargestellte colirte Decoct der organischen Materie, falls diese das Arsen in Gestalt von arseniger oder Arsensäure hält, überschüssiges Chlorgas leitet, oder sie mit Chlorkalk und Salzsäure oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure digerirt, dann filtrirt und kocht.

Die nach einer dieser Weisen erhaltene Flüssigkeit, welche arsenige oder Arsensäure gelöst enthält, und frei von Salpeter- oder salpetriger Säure sein muss, wird mit arsenfreiem Zink und verdünnter arsenfreier Schwefel- oder Salz-Säure in einem Apparat zusammengebracht, um Arsenwasserstoffgas zu erhalten. Als Apparat kann dienen eine kleine 2mündige Woulfesche Flasche; die eine Mündung enthält eine *S*-Röhre zum Eingiefsen der Flüssigkeiten, die andere eine knieförmig gebogene zum Ausleiten des Arsenwasserstoffgases. Diese kann im horizontalen Theile zu einer Kugel aufgeblasen sein, um fortgerissene Flüssigkeit zurückzuhalten, oder zu demselben Zwecke mit einer mit Amianth oder Baumwolle gefüllten horizontalen Röhre verbunden sein. Man bringt in die Flasche zuerst Zink mit verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, und überzeugt sich nach dem Austreiben der Luft aus dem Apparat, dass das ausströmende Gas beim Anzünden weder Arsenflecken liefert, s. u., noch, durch eine glühende Röhre geleitet, einen Arsenring absetzt. Hierauf giefst man durch die *S*-Röhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit, und untersucht das sich entwickelnde Gas auf Arsengehalt. (Aufschäumen der Flüssigkeit durch etwa noch vorhandene organische Materie wird durch Hinzugiefsen von etwas Oel gehoben.).

Hierzu dienen folgende Weisen. 1. Die ursprüngliche von Marsh. Man lässt das Gas aus einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre in die Luft strömen und entzündet es; es verbrennt mit blauer Flamme, und setzt an ein dicht daran gehaltenes Stück Porcellan oder Glas einen braunen oder stahlgrauen Flecken, den *Arsenflecken*, ab. Auf diese Weise liefern Spuren von Arsen viele Flecken. Aehnliche Flecken können jedoch auch bei Abwesenheit von Arsen entstehen, theils braungelbe bei unvollkommener Verkohlung durch Salpeter- oder Schwefel-Säure, durch organische Materie, theils metallische durch Antimon. Die Arsenflecken lösen sich in erhitzter Salpetersäure, und geben, damit zur Trockne abgedampft, dann wieder in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd den rothbraunen Niederschlag. Die Arsenflecken sind nach Bischoff in Chlornatron löslich, die Antimonflecken nicht.

2. Man leitet nach Berzelius und Liebig das Gas durch eine lange, in eine Spitze ausgezogene Röhre, deren mittlerer Theil durch Weingeist- oder Kohlen-Feuer im Glühen erhalten wird. Das sich ausscheidende Arsen setzt sich gegen den verengten Theil der Röhre zu als ein Arsenspiegel, der sich dann weiter untersuchen lässt. Man kann nach beendigtem Processe die ausgezogene Spitze zuschmelzen, und, nachdem sich die

Röhre mit Luft gefüllt hat, das abgesetzte Arsen erhitzen, bis es sich als arsenige Säure in glänzenden Krystallen sublimirt hat, dann Wasser in der Röhre zum Kochen bringen und die wässrige arsenige Säure mit Reagentien prüfen.

Sollte sich zugleich Antimonwasserstoffgas entwickeln, so setzt sich das Antimon näher dem heifsen Theil der Röhre ab, und zwar gröfstentheils, ehe das Gas in den heifsern Theil tritt, das flüchtige Arsen entfernter davon, gegen die Spitze zu. Der Antimonspiegel ist weifser, als der Arsenspiegel. Erhitzt man die an einem Ende zugeschmolzene Röhre, nachdem Luft eingetreten ist, so liefert der Antimonspiegel oxydirtes Antimon, welches, mit Wasser gekocht, eine Flüssigkeit liefert, welche die die Reaction der wässrigen arsenigen Säure nicht zeigt. Leitet man durch die Röhre, an welche sich in der Glühhitze etwa zugleich Arsen und Antimon abgesetzt hat, Hydrothiongas und erhitzt, so entsteht flüchtigeres gelbes Schwefelarsen und fixeres rothes und graues Schwefelantimon, M. Pettenkofer; leitet man hierauf salzsaures Gas hindurch, so wird das Schwefelantimon in sich verflüchtigendes Chlorantimon verwandelt, und das Schwefelarsen bleibt zurück, durch seine Löslichkeit in kaltem Ammoniak vom Schwefel unterscheidbar. Fresenius.

3. Danger u. Flandin lassen das brennnende Gas aus der Spitze in eine lange weite lufthaltige Röhre treten, in welcher sich die arsenige Säure verdichtet; statt der Röhre dient auch ein Trichter, oder eine Retorte, deren Bauch abgesprengt ist.

4. Lassaigne leitet das entwickelte Arsenwasserstoffgas durch eine Lösung des salpetersauren Silberoxyds, fällt den Rest des Silbers durch wenig Salzsäure, filtrirt dampft zur Trockne ab, wobei die freigewordene Salpersäure die arsenige in Arsensäure verwandelt, und prüft diese mit Reagentien.

5. Berzelius leitet das Gas durch ein gewogenes glühendes Rohr, welches aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirtes fein vertheiltes Kupfer enthält. Dieses wird an dem, dem Apparate zugekehrten Ende weifs, und seine Gewichtszunahme zeigt die Menge des Arsens an.

Arsen und Phosphor.

A. *Phosphor-Arsen.* — Ein Gemenge von gleichen Theilen Arsen und Phosphor, in einem Kolben im Sandbade bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, liefert ein braunschwarzes Sublimat von muschligem, schwarzen, metallglänzenden Bruche, luftbeständig, beim Erhitzen an der Luft erst mit einem Phosphorflämmchen verbrennend, dann arsenige Säure bildend. Landgrebe (*Schw* 60, 184). — Pelletier erhielt durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Arsen, oder durch Kochen von Phosphor mit Arsen oder arseniger Säure unter Wasser eine schwarze, glänzende, sich an der Luft oxydirende Masse. Landgrebe hält diese blofs für ein Gemenge.

B. *Phosphorsaure arsenige Säure.* — Wässrige Phosphorsäure löst die arsenige Säure auf, und bildet mit ihr Krystall-Körner. — Beide Säuren lassen sich zu einem Glase zusammenschmelzen.

Arsen und Schwefel.

A. *Sechstel-Schwefel-Arsen?* — Scheidet sich beim Kochen des Zweifach- oder Dreifach-Schwefelarsens mit wässrigem Kali oder Natron als ein braunes Pulver ab; wenn die Lauge concentrirt ist, erst bei Wasserzusatz. Das Pulver hält, aufser etwas Feuchtigkeit, auf

96,46 Proc. Arsen 3,54 Proc. Schwefel. Dasselbe entzündet sich noch unter 100° und verglimmt, und setzt dabei ein gelbes Pulver von Schwefelarsen und ein krystallisches Sublimat von arseniger Säure ab. Im luftleeren Raume erhitzt, liefert es 2 Sublimate; das untere ist metallisches Arsen; das obere, gegen ¹, betragende, ist leicht schmelzbar, in dünnen Massen mit gelbbrauner Farbe durchscheinend, bei reflectirtem Lichte schwarzbraun und enthält 89,5 (2 At.?) Arsen auf 10,5 (1 At.?) Schwefel. BERZELIUS.

B. *Zweifach-Schwefel-Arsen.* — *Rothes Schwefelarsen, Realgar, Sandarach, Rubinschwefel, Arsenikrubin, unterarseniges Sulfid.* — Findet sich in der Natur. — Wird im Grofsen dargestellt durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies. — Lässt sich nach THÉNARD erhalten durch Zusammenschmelzen des gelben Schwefelarsens mit Arsen. — Xsystem des natürlichen 2 u. 1gliedrig; *Fig.* 91 u. 99 nebst h-, m- und andern -Flächen; i : Kante zwischen u und u' = 86°; u : u' = 74° 30'. Unvollkommen spaltbar nach i, u und t. Spec. Gew. 3,5 144 KARSTEN. — Morgenroth ins Hyacinthrothe und Braune, oft durchscheinend; von pomeranzengelbem Pulver, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun färbt. — Leicht schmelzbar, etwas leichter, als Operment, nach MAGNUS beim Erkalten krystallisirend. Weit unter der Glühhitze, und, bei abgehaltener Luft, in unzersetzter Gestalt verdampfend.

			KLAPROTH. *natürl.*	LAUGIER. *natürl.*	THÉNARD.
As	75	70,09	69	69,57	75
2 S	32	29,91	31	30,43	25
AsS^2	107	.00,00	100	100,00	100

Verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu schwefliger und arseniger Säure; wird durch erhitzte Salpetersäure zu Arsensäure und Schwefel zersetzt, der sich bei weiterer Einwirkung in Schwefelsäure verwandelt; erzeugt mit erhitztem Vitriolöl schweflige und arsenige Säure; verpufft mit Salpeter unter lebhafter Lichtentwicklung. Das *indische Weifsfeuer* durch Entzünden eines Gemenges von 24 Th. Salpeter mit 7 Schwefel und 2 Realgar. Liefert, mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet, viel Hydrothiongas, während sich ein Gemisch von Schwefelarsen und arseniger Säure sublimirt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 384). — Zerfällt beim Kochen mit wässrigem Kali oder Hydrothionkali in sich abscheidendes braunes Sechstel-Schwefelarsen und in sich lösendes Dreifach-Schwefelarsenkalium. BERZELIUS. Löst man das Zweifach-Schwefelarsen kalt in der alkalischen Flüssigkeit, so fällt das Sechstel-Schwefelarsen erst beim Kochen nieder. BERZELIUS.

Das Zweifach-Schwefelarsen vereinigt sich mit basischen Schwefelmetallen zu *Zweifach-Schwefelarsenmetallen*, oder den *Hyposulfarseniten*, oder *unterarsenichtschwefligen Salzen* von BERZELIUS. Sie enthalten auf 1 At. AsS^2 1, 2 oder 3 At. basisches Schwefelmetall; z. B. KS,AsS^2, $2KS,AsS^2$ und $3KS,AsS^2$. — *Darstellung.* 1. Man schmelzt Realgar mit ei-

nem andern Schwefelmetall zusammen. — 2. Man schmelzt die aus Dreifach-Schwefelarsen und einem andern Schwefelmetall bestehende Verbindung mit Arsen zusammen. Bei diesen 2 Weisen kann die Verbindung Ueberschuss von Schwefelarsen aufnehmen, wodurch sie ihre Löslickeit in Wasser verliert. — 3. Beim Kochen von Operment mit mäfsig concentrirtem kohlensauren Kali oder Natron, heifsen Filtriren und Erkälten der farblosen Flüssigkeit erhält man einen braunen, flockigen Niederschlag, welcher eine Verbindung von 1 At. Zweifach-Schwefelarsen mit 2At. Einfachschwefel-Kalium oder -Natrium ist. — 4. Dieselben Flocken fallen beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung der Verbindung des Dreifach-Schwefelarsens mit den Schwefelmetallen der Alkalien und der Bittererde nieder. — 5. Man fällt die Salze der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde durch die kalte Lösung der Kaliumverbindung in Wasser. Jedoch scheint es keine Verbindung der Art beim Yttrium, Glycium und Alumium zu geben, da die rothen Gemische, unter Entwicklung von Hydrothion, lichte Niederschläge erzeugen. Auch viele schwere Metalle, nur nicht Mangan und Zink, geben hierbei helle Niederschläge, welche sich von den durch Dreifach-Schwefelarsenkalium bewirkten nicht unterscheiden. Berzelius.

Die Zweifach-Schwefelarsenmetalle sind roth oder dunkelbraun.

Das nach 1 und 2 erzeugte Zweifachschwefelarsen-Kalium oder -Natrium wird durch [heifses?] Wasser in niederfallendes schwarzbraunes Sechstel-Schwefelarsen und in sish lösendes Fünffachschwefelarsen-Kalium oder -Natrium zersetzt. Daher kann man diese Zweifachschwefelarsen-Alkalimetalle nicht durch Behandlung des Zweifachschwefelarsens mit wässrigem reinen oder Hydrothion-Alkali erhalten, weil hierbei dieselbe Zersetzung erfolgt. Daher wird auch metallisches Arsen nicht durch wässrige Dreifachschwefelarsen-Alkalimetalle gelöst. — Die nach 3 und 4 erhaltenen Verbindungen des Zweifach-Schwefelarsens mit 2 At. Schwefel-Kalium oder -Natrium zerfallen im Wasser in eine sich lösende Verbindung, welche überschüssiges Schwefel-Kalium oder -Natrium hält, und in eine ungelöst bleibende Verbindung von 1 At. Zweifach-Schwefelarsen auf 1 At. Schwefel-Alkalimetall. Daher wirkt Wasser nicht auf die nach 1 und 2 erhaltenen Verbindungen des Kaliums und Natriums, wenn das Schwefelarsen vorwaltet. — Die meisten übrigen Zweifachschwefelarsenmetalle sind in Wasser unauflöslich. — Wässrige Säuren scheiden aus mehreren derselben Zweifachschwefelarsen ab, während sich Hydrothion entwickelt. Berzelius.

C. *Dreifach-Schwefel-Arsen*. — *Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment, Auripigmentum, Risigallum, arseniges Sulfid* von Berzelius, *sulfarsenige Säure* von Graham. — Findet sich in der Natur. — Bildet sich, wenn in einer Flüssigkeit, welche eine starke Säure enthält, arsenige Säure und Hydrothion auf einander wirken. (*Schema* 43). Lässt sich nach Thénard erhalten durch Zusammenschmelzen des rothen Schwe-

felarsens mit Schwefel. — Das im Grofsen durch Sublimation von arseniger Säure mit wenig Schwefel dargestellte, viel giftigere, ist ein Gemisch von 6 Proc. Schwefelarsen und 94 arseniger Säure, die sich durch kochendes Wasser ausziehen lässt. GUIBOURT. — Xsystem des natürlichen 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 63; u' : u = 117° 5'; nach t sehr leicht in dünne, biegsame Blätter spaltbar. Spec. Gew. 3,459 KARSTEN, 3,48 MOHS. Perlglänzend, durchscheinend, citronengelb ins Pomeranzengelbe. Das Pulver des natürlichen ist citronengelb, das des künstlichen pomeranzengelb, und färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen braunroth. Leicht schmelzbar und, bei abgehaltener Luft, unzersetzt verdampfbar; der Siedpunct liegt nach MITSCHERLICH über 700°.

			BERZELIUS. *künstl.*	LAUGIER. *natürl.*	KLAPROTH. *natürl.*
As	75	60,98	61	61,86	62
3 S	48	39,02	39	38,14	38
AsS^3	123	100,00	100	100,00	100

Zeigt dieselben Zersetzungen, wie B. Glühendes Eisen und Silber entziehen dem Dampf den Schwefel und machen das Arsen frei, oder bilden damit, wenn sie im Ueberschuss vorhanden sind, zugleich ein Arsenmetall. Einige Tropfen rauchender Salpetersäure bewirken auf geschmolzenem Operment Verpuffung, PROUST; Vitriolöl wirkt heftiger darauf, als auf Realgar. Im Chlorgas zerfliefst es rasch, unter starker Wärmeentwicklung, zu Chlorschwefelarsen. H. ROSE. — Mit Wasser gekocht, entwickelt es höchst wenig Hydrothiongas, während sich eine Spur arsenige Säure löst; in der Kälte erfolgt dasselbe in mehreren Tagen; Schwefel- oder Salz-Säure beschleunigt die Wirkung. DECOURDEMANCHE (*J. Chim. med.* 3, 229). Selbst das natürliche Schwefelarsen zeigt in Wasser diese Zersetzung, doch ist sie immer nur sehr oberflächlich. HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 235). Mit concentrirter Salzsäure gekocht, zersetzt es sich sehr schwierig; das sich entwickelnde Hydrothion und Chlorarsen erzeugen in der Vorlage wieder Schwefelarsen. GM. — Es gibt mit wässrigen Alkalien eine Lösung von arsenigsaurem Alkali und Dreifachschwefelarsenmetall, welche beim Kochen unter Bildung von etwas Fünffach-Schwefelarsenmetall Sechstelschwefelarsen absetzt. — Der Dampf des Schwefelarsens, über glühenden Kalk geleitet, liefert sublimirtes Arsen und Schwefelcalcium, mit wenig schwefelsaurem Kalk und viel arsenigsaurem Kalk gemengt, der bei stärkerem Glühen zu arsensaurem wird. Glühende Bittererde zeigt fast keine Wirkung. SIMON (*Pogg.* 40, 411 u. 437). Wird der Dampf des Schwefelarsens über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali oder von Kohle und Kalk geleitet, so entzieht die Kohle dem Alkali Sauerstoff, das Alkalimetall scheidet aus einem Theil des Schwefelarsens Arsen ab, und das gebildete Schwefelalkalimetall nimmt den andern Theil des Schwefelarsens auf. LIEBIG. Eben so verhält sich ein Ge-

menge von kohlensaurem Alkali und Schwefelarsen, über welches man in der Glühhitze Wasserstoffgas leitet. BERZELIUS. Man glüht das Gemenge in einer Röhre, welche in eine lange feine Spitze ausgezogen ist, in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas. Das Arsen sublimirt sich im verengten Theile. BERZELIUS. — Schwefelarsen, mit Cyankalium erhitzt, gibt Schwefelcyankalium unter Sublimation sämmtlichen Arsens. Um daher das Arsen abzuscheiden, mengt man 1 Th. Schwefelarsen mit 12 Th. eines Gemenges von 1 Th. Cyankalium und 3 Th. trocknem kohlensauren Natron, und glüht in einer in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre, durch welche getrocknetes kohlensaures Gas geleitet wird (bei Anwendung von Wasserstoffgas kann sich zugleich etwa vorhandenes Antimon sublimiren). FRESENIUS u. v. BABO. Das Verhalten gegen Bleiglätte in der Hitze s. bei BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 260). — Das gepulverte Dreifachschwefelarsen gibt mit wässrigem Einfachchlorquecksilber schnell ein weifses Pulver von Halbchlorquecksilber [oder Chlorquecksilber-Schwefelquecksilber] und eine Lösung von arseniger und Salzsäure. PAGENSTECHER (*Repert.* 61, 31; 73, 14). — Das Dreifachschwefelarsen gibt bei der Destillation zuerst ein Schwefelarsen, welches reicher an Schwefel ist, als das Operment, zuletzt ein arsenreicheres. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässriges Dreifachschwefelarsen.* Lässt sich auch als eine Lösung von *Hydrothion-Arsenigsäure* = $AsO^3,3HS$ betrachten. — Das fein vertheilte Schwefelarsen, namentlich das durch Fällung der arsenigen Säure durch Hydrothion erhaltene, löst sich nach dem Waschen mit kaltem Wasser in heifsem ein wenig mit gelber Farbe auf; im Hydrothion-haltenden Wasser löst es sich nicht. BERZELIUS. — 2. Verdünnte arsenige Säure, zu welcher Hydrothiongas geleitet oder Hydrothionwasser gefügt wird, bildet ohne alle Fällung ein klares gelbes Gemisch. Nur wenn man zu einer gesättigten wässrigen Lösung der arsenigen Säure Hydrothiongas leitet, entsteht sogleich ein Niederschlag. BISCHOF (*Br. Arch.* 17, 239). Die Fällung ist fast vollständig. GM. — Aus der gelben Flüssigkeit scheidet sich das Dreifachschwefelarsen in gelben Flocken ab: 1. Beim Gefrieren derselben. PFAFF. 2. Beim Erhitzen derselben. BOUTIGNY. Die Fällung ist unvollständig. GM. 3. Bei Zusatz kleiner Mengen stärkerer Säuren. Am kräftigsten wirkt Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure; hierauf folgt Klee-, dann Essig-, dann Wein-Säure; auch Kohlensäure scheint etwas zu wirken. BOUTIGNY. 4. Bei Zusatz einiger Salze, z. B. Salmiak, Salpeter, Glaubersalz, Bittersalz. BOUTIGNY (*J. Chim. med.* 8, 449). — Das in einer verschlossenen Flasche Wochen lang aufbewahrte wässrige Gemisch von arseniger Säure und Hydrothion setzt nur wenig Schwefelarsen ab. GM.

b. Mit basischen Schwefelmetallen. *Dreifachschwefelarsenmetalle, Sulfarsenite* oder *arsenikschweflige Salze* von BERZELIUS. — Die Verbindung erfolgt nach 3 Verhältnissen, z. B. bei Kalium: $3KS,AsS^3$; $2KS,AsS^3$; KS,AsS^3; *drittel-, halb-, einfach-sauer.* [Das erstere Verhältniss ist als das normale zu betrachten].

Darstellung. 1. Man treibt aus Fünffach-Schwefelarsenmetallen durch Glühen bei abgehaltener Luft einen Theil des Schwefels aus. — 2. Man löst Dreifach-Schwefelarsen in in einem erwärmten wässrigen Einfach-Schwefelalkalimetall oder Hydrothion-Schwefelmetall (Einfach- oder Zweifach-Hydrothion-Alkali). (Die Auflösung erfolgt in wässrigem Schwefelammonium unter einiger Wärmeentwicklung. H. Rose). Bei Anwendung eines Zweifach-Hydrothion-Alkalis wird die Hälfte seines Hydrothions ausgetrieben. — Hierbei löst sich bei völliger Sättigung 1 At. Operment in 1 At. Schwefel-Ammonium, -Kalium, oder -Natrium und in 2 At. Schwefel-Baryum, -Strontium, -Calcium und -Magnium. — 3. Man löst Operment in kaltem wässrigen Alkali. Hierbei verwandelt sich ein Theil des Alkalis in arsenigsaures, welches dem Schwefelsalze beigemischt bleibt. z. B. $4\,AsS^3 + 5\,KO = 3\,(KS,AsS^3) + 2\,KO,AsO^3$. Daher entwickelt diese Lösung bei der Zersetzung durch stärkere Säuren, durch welche alles Arsen als Schwefelarsen gefällt wird, kein Hydrothion: $3\,(KS,AsS^3) + 2\,KO,AsO^3 + 5\,SO^3 = 5\,(KO,SO^3) + 4\,AsS^3$. — Wollte man die erhaltene Lösung mit überschüssigem frisch gefällten Dreifach-Schwefelarsen erhitzen, so würde sich dieses in Zweifach-Schwefelarsen verwandeln, und das Dreifach-Schwefelarsen-Kalium in Fünffach. — 4. Man löst arsenige Säure in wässrigem Hydrothion-Schwefelmetall (Zweifach-Hydrothion-Alkali). Wendet man Zweifach-Hydrothion-Ammoniak an, so bleibt die Hälfte des Ammoniaks in freiem Zustande in der Flüssigkeit. $2\,(NH^3,2\,HS) + AsO^3 = NH^4S,AsS^3 + NH^3 + 3\,HO$; bei Hydrothion-Schwefelkalium geht die Hälfte des Kalis in arsenigsaures Kali über: $2\,(KS,HS) + 2\,AsO^3 = KS,AsS^3 + KO,AsO^3 + 2\,HO$. — 5. Um die Verbindungen des Dreifach-Schwefelarsens mit den Schwefel-Erdmetallen und Schwefel-Schwermetallen zu erhalten, fällt man die nach 2, 3 oder 4 erhaltene Lösung eines Dreifachschwefelarsen-Alkalimetalls durch ein Erd- oder schweres Metall-Salz. Berzelius.

Die Dreifach-Schwefelarsenmetalle sind gelb oder roth. Bei abgehaltener Luft geglüht, verlieren mehrere alles Schwefelarsen; andere so viel, dass auf 3 At. basisches Schwefelmetall 1 At. Schwefelarsen bleibt; nur die Verbindungen des Schwefelarsens mit den Alkalimetallen, auch zu gleichen Atomen, verlieren beim Glühen nichts. — Die nach 1 erhaltenen Verbindungen der Alkalimetalle, mit wenig Wasser behandelt, und die nach 2, 3 oder 4 erhaltenen verdünnten Auflösungen, an der Luft verdunstend, zerfallen in niederfallendes braunes Zweifach-Schwefelarsenmetall und in gelöst bleibendes Fünffach-Schwefelarsenmetall; die Zersetzung ist jedoch erst dann vollständig, wenn die Lösung bis zum Krystallisiren des letzteren Salzes eintrocknet. Fügt man zu der zersetzten Masse viel Wasser und kocht, so löst sich Alles wieder zu Dreifach-Schwefelarsenmetall auf. — Die Lösung der Verbindungen des Baryums, Strontiums, Calciums und Magniums lässt, wenn sie auf 1 At. Basis 1 At. Schwefelarsen hält, beim Kochen einen Theil des Schwefelarsens fallen; die Verbindungen des Ammoniums, Kaliums, Natriums und Lithiums bleiben unzersetzt. — Fügt man zu der wässri-

gen Lösung von 1 At. Dreifach-Schwefelarsen mit 2 At. Schwefelakalimetall Weingeist, so fällt die Verbindung mit 3 At. Schwefelmetall nieder, während die mit 1 At. gelöst bleibt. $2(2KS,AsS^3) = 3KS,AsS^3 + KS,AsS^3$. Aber die gefällte drittelsaure Verbindung färbt sich bald schwarz, indem sie in Zweifach-Schwefelarsenmetall und in Fünffach-Schwefelarsenmetall zerfällt. Diese Schwärzung bei Weingeistzusatz tritt bei den Verbindungen des Kaliums und Natriums auch ein, wenn die Lösung blofs drittelsaures Salz enthält ($3KS,AsS^3$); bei den Salzen des Ammoniums, Baryums, Strontiums und Calciums blofs, wenn die wässrige Lösung halbsaures Salz ($2BaS,AsS^3$) enthält. — Die wässrige Lösung der Dreifach-Schwefelarsenmetalle, der Luft dargeboten, zersetzt sich (um so langsamer, je mehr das basische Schwefelmetall vorherrscht) durch Oxydation, unter Absatz von Operment und braunem Zweifach-Schwefelarsenmetall. — Kupferoxydhydrat zersetzt die in der Lösung enthaltene Verbindung des Dreifach-Schwefelarsens mit einem Alkalimetall in ungelöst bleibendes zwölftelsaures Dreifach-Schwefelarsenkupfer und in eine hyacinthrothe Lösung, welche neben arsenigsaurem Alkali drittelsaures Dreifach-Schwefelarsenkupfer hält, und dieses bei Zusatz von Salzsäure fallen lässt. Wohl so: $9(KS,AsS^3) + 27CuO = 2(12CuS,AsO^3) + 3Cu,AsS^3 + 9KO,6AsO^3$. Ist das Kupferoxydhydrat überschüssig, so geht beim Kochen die arsenige Säure der Lösung, unter Bildung von Kupferoxydul, in Arsensäure über. — Ueberschüssiges Silberoxyd zersetzt die Lösung in Schwefelsilber und arsenigsaures Alkali. $KS,AsS^3 + 4AgO = 4AgS + KO,AsO^3$. — Säuren schlagen aus den Lösungen Dreifach-Schwefelarsen nieder, und zersetzen das Schwefelalkalimetall in Hydrothiongas und in Alkalisalz. Berzelius.

Nur die Verbindungen des Dreifach-Schwefelarsens mit den Schwefelalkalimetallen und dem Schwefelmagnium sind in Wasser löslich; sollen sie jedoch nicht durch das Wasser zersetzt werden (II, 699), so sind gröfsere Mengen desselben erforderlich. Daher lässt sich auch ihre Lösung nicht ohne Zersetzung abdampfen, um das trockne Salz zu erhalten. Die Lösung ist farblos, oder bei gröfserem Gehalt an Dreifach-Schwefelarsen gelblich; sie schmeckt hepatisch, dann höchst ekelhaft bitter. Berzelius. In der Lösung lässt sich auch die Verbindung eines Hydrothion-Alkalis mit Hydrothion-Arsenigsäure annehmen. z. B. $KS,AsS^3 + 4HO = KO,HS + AsO^3,3HS$.

D. *Fünffach-Schwefel-Arsen.* — *Arseniksulfid* von Berzelius, *Sulfarseniksäure* von Graham. — Bildet sich bei der Zersetzung der Arsensäure durch Hydrothion, welche um so langsamer erfolgt, je verdünnter die Lösung der Arsensäure. (*Schema* 44). — 1. Man leitet durch nicht zu verdünnte wässrige Arsensäure einige Tage lang Hydrothiongas, bis die mit diesem Gase gesättigte Flüssigkeit, in einer verstopften Flasche 24 Stunden hindurch aufbewahrt, noch den Geruch desselben

zeigt. — 2. Man versetzt wässrige Arsensäure oder arsensaures Kali mit Zweifach-Hydrothionkali, oder sättigt wässriges arsensaures Kali mit Hydrothiongas, und schlägt nach 1 Stunde durch Salzsäure das Schwefelarsen nieder. Berzelius.

Citronengelbes Pulver, blasser, als Dreifach-Schwefelarsen, ohne alles Roth. Schmilzt viel schwieriger, als Schwefel, und erscheint nach dem Schmelzen dunkler, etwas röthlich. Sublimirt sich ohne Veränderung als eine rothbraune, zähe fliefsende Masse, die nach dem Erkalten durchsichtig und blass gelbroth erscheint. Röthet als feines Pulver Lackmustinctur nicht in der Kälte, aber in der Siedhitze, so dass sie beim Erkalten noch ein wenig roth bleibt, und röthet Lackmuspapier, worauf es gelegt wird, vorübergehend, wenn man den Dampf des kochenden Wassers dagegen leitet. Berzelius. Fällt man die Lösung des Fünffach-Schwefelarsens in Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd, und fügt zum Filtrat behutsam Salpetersäure bis zur Neutralisation des Ammoniaks, so fällt rothbraunes arsensaures Silberoxyd nieder; Dreifach-Schwefelarsen liefert bei dieser Behandlung einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. H. Rose.

As	75	48,39
5 S	80	51,61
AsS^5	155	100,00

Tritt im nicht geschmolzenen Zustande an kochenden Weingeist etwas Schwefel ab, sich dunkler färbend. Löst sich leicht, unter theilweiser Zersetzung (s. unten) in wässrigen reinen, hydrothionsauren und kohlensauren fixen Alkalien, aus letzteren in der Hitze die Kohlensäure austreibend. Löst sich vollständig in concentrirtem wässrigen Ammoniak, während bei verdünnterem Schwefel ungelöst bleibt. Löst sich nicht in kochendem Wasser.

Das Fünffachschwefelarsen verhält sich gegen die basischen Schwefelmetalle als Säure und bildet damit die *Fünffach-Schwefelarsenmetalle*, oder die *Sulfarseniate* oder *arsenikschwefligen Salze* von Berzelius. — In ihnen kommen auf 1 At. Schwefelarsen 1, 2 oder 3 At. basisches Schwefelmetall, z. B. KS,AsS^5; $2KS,AsS^5$; $3KS,AsS^5$; also sind auch hier *einfach-*, *halb-* und *drittel-saure Salze* zu unterscheiden. — *Darstellung.* 1. Man löst Fünffachschwefelarsen in erwärmtem Einfach- oder Zweifach-Hydrothion-Alkali. Im letztern Falle wird das zweite Atom Hydrothion unter lebhaftem Aufbrausen ausgetrieben. — Die Lösung hält halbsaures Salz, z. B. $2KS, AsS^5$. Nur bei längerer Digestion mit überschüssigem Fünffachschwefelarsen löst sich mehr davon auf, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und je concentrirter die Flüssigkeit, doch fällt beim Erkalten ein Theil nieder, so dass auf 1 At. Schwefelalkalimetall höchstens $^3/_4$ At. Schwefelarsen gelöst bleiben. — (Die Lösung des Fünffachschwefelarsens, als einer stärkern Säure, in Hydrothion-Ammoniak erfolgt mit gröfserer Wärmeentwicklung, als die des Dreifachschwefelarsens. H. Rose.) — 2. Man leitet durch ein in Wasser gelöstes arsensaures Alkali Hydrothiongas, welches anfangs langsam, dann schneller verschluckt wird, bis die Flüssigkeit nicht mehr salzsauren

Kalk oder salzsauren Baryt trübt. $2KO,AsO^5 + 7HS = 2KS, AsS^5 + 7HO$. Oder man mischt die Lösung eines arsensauren Alkalis mit überschüssigem Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, und verjagt durch Destillation sowohl das freie Ammoniak, als das überschüssige Hydrothion-Ammoniak. — 3. Ist das arsensaure Salz nicht in Wasser löslich, z. B. Kupferoxyd, so löst man es in Salzsäure und fällt daraus das Fünffachschwefelarsenmetall durch Hydrothion. — 4. Man schmelzt Fünffachschwefelarsen mit einem reinen, gewässerten oder kohlensauren Alkali zusammen. Hier sublimirt sich Arsen, und das erzeugte Schwefelsalz ist mit arsensaurem und schwefelsaurem Salz gemengt. — 5. Man löst Fünffachschwefelarsen in ätzendem Alkali (oder in der Siedhitze in kohlensaurem, dessen Kohlensäure ausgetrieben wird). Hierbei bildet sich immer zugleich arsensaures Alkali. Wohl so: $14KO + 7AsS^5 = 5(2KS,AsS^5) + 2(2KO,AsO^5)$. Daher entwickelt diese Lösung bei der Fällung des Schwefelarsens durch Säuren kein Hydrothion: $5(2KS,AsS^5) + 2(2KO,AsO^5) + 14SO^3 = 14(KO,SO^3) + 7AsS^5$. — 6. Man digerirt Operment mit in Wasser gelöstem Zweifachschwefelkalium oder einer noch höheren Schweflungsstufe, in welchem letzteren Falle der überschüssige Schwefel niederfällt. — 7. Um die Verbindungen einiger Erdmetalle und schweren Metalle zu erhalten, fällt man ein Erd- oder schweres Metall-Salz durch gelöstes Fünffachschwefelarsenkalium. Magnium, Yttrium, Glycium und einige schwere Metalle geben jedoch lösliche Verbindungen. Berzelius.

Die trocknen Verbindungen der Alkalimetalle sind citronengelb, die übrigen roth oder braun. Sie sind luftbeständig, und schmecken, wofern sie löslich sind, erst hepatisch, dann höchst ekelhaft bitter. — Die drittelsauren Salze haben Neigung zum Krystallisiren, die halb- und einfach-sauren nicht.

Die drittelsauren Salze des Kaliums, Natriums, Lithiums, und Baryums lassen sich bei abgehaltener Luft selbst bis zum Weifsglühen erhitzen, ohne zersetzt zu werden, und gestehen beim Erkalten zu einer gelben, völlig in Wasser löslichen, Masse. Die halb- und einfach-sauren Salze dieser Metalle entwickeln beim Glühen Schwefel, und verwandeln sich in Dreifachschwefelarsenmetalle. Die Verbindung des Silbers und Quecksilbers (welche sich sublimirt) bleibt in der Glühhitze unzersetzt. Die übrigen halb- und einfach-sauren Salze zersetzen sich durch Glühen zuerst in Schwefel und rothes Dreifachschwefelarsenmetall; dieses zersetzt sich beim Erhitzen oft noch in verdampfendes Dreifachschwefelarsen und zurückbleibendes basisches Schwefelmetall. Die Verbindung des Calciums oder Magniums entwickelt zuerst Schwefel, hierauf das meiste Dreifachschwefelarsen, und es bleibt eine weifse ungeschmolzene Verbindung von Schwefelcalcium oder Schwefelmagnium mit sehr wenig Dreifachschwefelarsen; die meisten Verbindungen der schweren Metalle entwickeln zuerst Schwefel und verlieren dann alles Schwefelarsen, so dass das basische Schwefelmetall rein zurückbleibt. — Die Fünffachschwefelarsenmetalle, an

der Luft geglüht, entwickeln Operment und arsenige Säure, und lassen bei den Alkalimetallen schwefelsaures, bei den schweren Metallen reines Metalloxyd. — Die wässrige Lösung der Fünffachschwefelarsen-Alkalimetalle zersetzt sich an der Luft, um so langsamer, je concentrirter und kühler sie ist, unter Trübung, Absatz von Schwefel, Fünffachschwefelarsen und braunem Zweifachschwefelarsenmetall, und Bildung von arsenigsaurem und unterschwefligsaurem Alkali, welches sich dann weiter zu schwefelsaurem Salz oxydirt. — Säuren, selbst Kohlensäure, entwickeln aus den Verbindungen der Alkalimetalle Hydrothion, welches einen eigenthümlichen Geruch zeigt, und fällen Fünffachschwefelarsen. — Kupferoxydhydrat, in die Lösung der Verbindung eines Alkalimetalls gebracht, zersetzt sich mit einem Theil der Verbindung in arsensaures Alkali und Schwefelkupfer; dieses vereinigt sich mit einer kleinen Menge von unzersetzt gebliebenem Fünffachschwefelarsen zu einer nicht in Wasser löslichen Verbindung, die sich jedoch in der Flüssigkeit zum Theil löst, falls diese noch unzersetztes Fünffachschwefelarsen-Alkalimetall enthält, während Schwefelkupfer, keine oder wenig Schwefelsäure haltend, zurückbleibt. Aehnlich wirken andere schwere Metalloxyde, welche ihren Sauerstoff lose gebunden enthalten. Berzelius.

Mehrere Fünffachschwefelarsenmetalle sind in Wasser löslich, namentlich die der Alkalimetalle, des Magniums, Yttriums und Glyciums. Die Lösungen sind farblos oder blassgelb. Aus den Lösungen der halbsauren Salze fällt Weingeist drittelsaures Salz, während einfachsaures gelöst bleibt. Dampft man diese Lösung in einer flachen Schale bei gelinder Wärme ab, so bleibt ein citronengelber Rückstand, aus welchem Wasser halbsaures Salz zieht, während Fünffachschwefelarsen bleibt, von welchem sich bei der Digestion nur ein Theil wieder löst. Erhitzt man obige weingeistige Flüssigkeit in einer Retorte bis zum Kochen, so lässt sie die Hälfte des Fünffachschwefelarsens fallen, jedoch einerseits in ein röthliches Pulver von Dreifach-, andererseits in blassgelbe Schuppen von Achtzehnfach-Schwefelarsen zersetzt. Berzelius.

E. *Achtzehnfach-Schwefel-Arsen.* — 1. Man fällt die Lösung des halbsaurem Fünffachschwefelarsenkaliums durch Weingeist, destillirt vom Filtrat ½ bis ⅔ des Weingeistes ab, und lässt zum Krystallisiren langsam erkalten. — 2. Noch mehr erhält man bei der Digestion von Operment mit einer weingeistigen Lösung der Kalischwefelleber. — Zarte blassgelbe glänzende Schuppen und Strahlen. Berzelius.

			Berzelius.
As	75	20,66	20,61
18 S	288	79,34	79,39
AsS^{18}	363	100,00	100,00

F. *Schwefelarsen mit noch gröſserem Schwefelgehalt.* — Arsenige Säure kann mit jedem beliebigen Ueberschusse von Schwefel zusammengeschmolzen werden, und bildet damit, unter Entwicklung schwefliger Säure, ein bräunlichgelbes Schwefelarsen, welches beim Erkalten nach dem Schmelzen lange weich bleibt, und dessen Pulver um so schöner gelb ist, je mehr es Arsen enthält. Beim Destilliren einer solchen Verbindung geht Schwefel über, welcher immer reicher an Arsen wird. BERZELIUS. Hierher gehört viel käuflicher Schwefel.

G. *Schwefelsaure arsenige Säure.* — Vitriolöl, mit Arsen erhitzt, liefert unter Entwicklung schwefliger Säure einen Rückstand, der durch Wasser milchig gefällt wird, und neben der arsenigen Säure keine Arsensäure hält. — 3 Th. kochendes Vitriolöl lösen 1 Th. arsenige Säure; hiervon krystallisirt beim Erkalten das Meiste heraus; hierauf lässt sich durch absoluten Weingeist noch ein Theil der arsenigen Säure fällen, doch bleibt etwas gelöst. Destillirt man die Lösung der arsenigen Säure in Vitriolöl, so geht dieses arsenfrei über, und die arsenige Säure bleibt, ohne irgend in Arsensäure verwandelt zu sein, zurück. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 4, 232). Nach WACKENRODER geht bei der Destillation ein Theil der arsenigen Säure mit über. Nach BUCHOLZ (*Beitr.* 1, 61) bleibt etwas Arsensäure zurück.

Arsen und Selen.

Selen-Arsen. — Schmelzendes Selen löst allmälig das Arsen zu einer schwarzen, leicht schmelzbaren Masse auf; dieselbe kocht in der Rothglühhitze, wobei sich Selenarsen im Maximum zu entwickeln scheint; hierauf hört das Kochen auf, und beinahe erst in der Weiſsglühhitze geht die ganze Verbindung in Tropfen über, die zu einer braunschwarzen, glänzenden Masse von muschligem Bruche erstarren. BERZELIUS.

Arsen und Iod.

A. *Dreifach-Iod-Arsen.* — Das Arsenpulver verbindet sich mit Iodpulver bei sehr gelinder Erhitzung unter bedeutender Wärmeentwicklung. — 1. Man erhitzt ein feines Gemeng von 16 Th. Arsen und 100 Th. Iod bis zum Schmelzen. Die Verbindung hält überschüssiges Iod. PLISSON. — THOMSON erwärmt gelinde 75,2 Th. (1 At.) Arsen mit 630 Th. (5 At. Iod), und erhält dieselbe Verbindung, die er daher für Fünffach-Iod-Arsen ansieht. [Verflüchtigte sich beim Erwärmen ein Theil des Iods?] — 2. Man erhitzt ein Gemenge von Iod und überschüssigem Arsen in einer Retorte bis zur Sublimation oder Destillation. PLISSON. — SERULLAS u. HOTTOT destilliren 1 Th. Arsen mit 3 Th. Iod in einer Retorte. — BETTE sublimirt 1 Th. Arsen mit 3 Iod im Glaskolben, und lässt, da das Sublimat leicht wieder herunterfällt, den Kolben von Zeit zu Zeit erkalten, um das Sublimat herauszuklopfen; bei der Sublimation

in lufthaltigen Gefäfsen mischt sich nach BETTE etwas arsenige Säure bei. — 3. Man erhitzt 3 Th. Arsenpulver mit 10 Th. Iod und mit Wasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Iod riecht, und nur noch blassgelb gefärbt ist, filtrirt vom ungelösten Arsen ab, und lässt in der Sonne zum Krystallisiren des Iodarsens verdunsten. Sind die Krystalle ziemlich trocken geworden, so schmelzt man sie in einem Kolben, um das noch anhängende Wasser zu verjagen. PLISSON. Löst man das zusammengeschmolzene Gemisch von 1 Th. Arsen und 3 Th. Iod in Wasser, und dampft das gelbrothe Filtrat im Wasserbade zur Trockne ab, so entwickeln sich dabei weifse und violette Dämpfe, und es bleibt ziegelrothes pulveriges Iodarsen, welches jedoch arsenige Säure beigemengt enthält, und sich an der Luft unter fortwährender Iodentwicklung braunroth färbt. BETTE. — 4. Man löst das durch Zusammenschmelzen erhaltene Gemisch in heifsem Weingeist, filtrirt von der sich ausscheidenden arsenigen Säure ab, kühlt das gelbrothe Filtrat zum Krystallisiren ab, und trocknet die anschiefsenden rothen Blättchen zwischen oft gewechseltem Fliefspapier, bis sie nicht mehr nach Iod riechen. So erhält man die reine Verbindung; jedoch nur in geringer Menge; die schwarzbraune Mutterlauge, welche freies Hydriod enthält, setzt auch bei längerem Stehen nichts mehr ab. BETTE.

Eigenschaften. Nach (1) ziegelrothe Masse von krystallischem Bruche, PLISSON; rothbraun, von violettem Bruche, BETTE; nach (3) kleine rothe Krystalle, die beim Trocknen dunkler werden, PLISSON; nach (2) und (4) hell ziegelrothe glänzende Blättchen, BETTE. Schmilzt beim Erhitzen und verdampft dann unter geringer Zersetzung in gelben Dämpfen, sich zu Schuppen verdichtend. Geruchlos. PLISSON. Schmeckt etwas metallisch. THOMSON.

			PLISSON.			BETTE.
			2, a)	2, b)	3)	4)
As	75	16,56	15,9	15	16,4	17,40
3 J	378	83,44	84,1	85	83,6	82,34
AsJ^3	453	100,00	100,0	100	100,0	99,74

Die Zahlen beziehen sich auf die Darstellungsweisen. 2, a ist durch Sublimation erhaltenes Iodarsen; 2, b ist dasselbe, nochmals sublimirt. Das Iodarsen 4) war schon ½ Jahr alt, und hatte etwas Iod entwickelt.

Zersetzungen. 1. Bei der Sublimation zerfällt ein sehr kleiner Theil der Verbindung in freies Iod und Arsen, welches sich bei Luftzutritt in arsenige Säure verwandelt. PLISSON. Bei raschem Erhitzen bis zu 138° ist die Zersetzung vollständiger. THOMSON. — 2. In öfters geöffneten Gläsern aufbewahrt, verliert es in Monaten etwas Iod, ohne missfarbig zu werden. BETTE. — 3. Mit Salpetersäure abgedampft, lässt es sämmtliches Arsen als Arsensäure. PLISSON. — 4. Das Iodarsen zerfällt, mit wenig kaltem Wasser behandelt, in sich lösende saure Verbindung C und in sich abscheidende Schuppen der basischen Verbindung B. In wenig heifsem

Wasser löst es sich zwar vollständig, zerfällt aber beim Erkalten auf dieselbe Weise. PLISSON.

Wassriges Dreifachiodarsen oder *wässrige Hydriod-Arsenigsäure.* — Das Iodarsen löst sich in größeren Mengen kalten Wassers vollständig entweder als solches, oder als Verbindung von Hydriod mit arseniger Säure. $AsJ^3 + 3HO = AsO^3 + 3HJ$. Die gelbe Lösung röthet stark Lackmus. Sie braunt sich nicht (gleich freiem Hydriod) an der Luft, und entwickelt daran kein Iod, und bläut daher nicht das darübergehängte Stärkmehlpapier, außer bei Zusatz von Salzsäure. Demnach ist das Hydriod, wenn sich solches in der Lösung befindet, von der arsenigen Säure gebunden. Beim Einkochen in der Retorte lässt sie Iodarsen zurück, und mit dem Wasserdampf verflüchtigt sich bloſs etwas Iodarsen, aber weder freies Iod, noch freies Hydriod. — Bei freiwilligem Verdunsten dagegen zerfällt die Lösung in die basischen Schuppen B und in eine Mutterlauge, welche die saure Verbindung C enthält. — Alkalien entfärben die gelbe Lösung, Kali und stark überschüssiges Ammoniak ohne Niederschlag, Ammoniak in kleiner Menge unter starker Fällung von arseniger Säure. — Schwefel- und Salpeter-Säure fällen aus der Lösung Iod, Hydrothion fällt Dreifachschwefelarsen. Die Lösung fällt salpetersaures Wismuthoxyd braun, essigsaures Bleioxyd gelb, schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak grün; nicht den salzsauren Kalk. PLISSON (*Ann. Chim. Phys.* 39, 265; auch *Pogg.* 14, 608).

B. *Arsenigsaures Dreifachiodarsen.* — Entsteht bei der Zersetzung des Dreifachiodarsens mit wenig Wasser. Bei Anwendung von kaltem Wasser scheidet es sich sogleich ab, bei Anwendung von heiſsem beim Erkalten. — Man sättigt heiſses Wasser mit Iodarsen und lässt langsam erkalten. PLISSON. Um die Krystallschuppen von der anhängenden sauren Mutterlauge zu befreien, wäscht man sie mit wenig Wasser oder besser mit Weingeist, in welchem sie sich viel weniger lösen. SERULLAS u. HOTTOT. — Durch gelindes Erhitzen der erhaltenen weiſsen Schuppen verwandelt man sie unter Austreibung des Wassers in ein gelbes Pulver, welches bei stärkerem Erhitzen ein Sublimat von Dreifachiodarsen mit wenig arseniger Säure liefert, während die meiste arsenige Säure zurückbleibt. Dieselbe ist etwas grau, wohl von beigemengtem metallischen Arsen. PLISSON. Die mit Weingeist gut gewaschenen Schuppen entwickeln bei starkem Erhitzen neben Dreifachiodarsen viel metallisches Arsen, ohne allen violetten Dampf und ohne arsenige Säure. SERULLAS u. HOTTOT [Das metallische Arsen ist vielleicht von der Anwendung des Weingeistes abzuleiten.] Selbst beim Erhitzen bis zur anfangenden Zersetzung hält die Verbindung etwas Wasser zurück. SERULLAS. — Die Schuppen sind groſs, weiſs, glänzend, luftbeständig. PLISSON. Nur wenn ihnen noch saure Mutterlauge anhängt, röthen sie sich an der Luft. SERULLAS u. HOTTOT. Sie halten Krystallwasser, welches sie auch im luftleeren Raume neben Chlorcalcium nicht verlieren.

Sie lassen sich daher auch betrachten als eine Verbindung von 3 At. Hydriod mit mehr als 1 At. arseniger Säure. — Die Schuppen lösen sich leichter in heifsem als in kaltem Wasser und schiefsen daraus wieder an; aber bei jedesmaliger Krystallisation nimmt ihr Gehalt an Hydriod ab und der an arseniger Säure zu, so dass sich kein bestimmtes Mischungsverhältniss ausmitteln lässt. Nach sehr langem Auswaschen mit Weingeist halten die Schuppen blofs 1,25 Proc. Iod und 98,75 Proc. arsenige Säure. PLISSON. — Die wässrige Lösung der Schuppen verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Hydrothion und schwere Metallsalze, wie die Lösung des Dreifachiodarsens. PLISSON. Die Schuppen lösen sich wenig in kaltem Wasser, sehr wenig in Weingeist. SERULLAS u. HOTTOT.

C. *Hydriodsaures Dreifachiodarsen* oder *saure Hydriod-Arsenigsäure*. — Findet sich in der wässrigen Flüssigkeit, welche bei der Zersetzung des Dreifachiodarsens durch wenig Wasser unter Abscheidung der Schuppen B erhalten wird. PLISSON. Die röthliche, sehr saure Flüssigkeit lässt sich durch wiederholte Destillation in freies Hydriod und in die Schuppen B zerlegen. SERULLAS u. HOTTOT.

D. *Wässriges Fünffach-Iod-Arsen* oder *wässrige hydriodigsaure Arsenigsäure?* — Die wässrige Lösung des Dreifachiodarsens löst viel Iod auf. Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstend, setzt zuerst spitzige Oktaeder von Iod ab, dann die Schuppen B. PLISSON.

Ueber die Verhältnisse zwischen Arsen und Iod vgl. PLISSON (*J. Pharm.* 14, 46; — *Ann. Chim. Phys.* 39, 265; auch *Schw.* 55, 335; — *J. Pharm.* 14, 592). — SERULLAS u. HOTTOT (*J. Pharm.* 14, 49, 163, 165 u. 598). — SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 38, 319; auch *Schw.* 55, 345). — TODD THOMSON (*Repert.* 67, 360). — BETTE (*Ann. Pharm.* 33, 349).

Arsen und Brom.

A. *Dreifach-Brom-Arsen*. — Arsen verbrennt, sobald es mit Brom in Berührung kommt, unter Entwicklung lebhaften Feuers und starker Dampfe. — Man fügt zu Brom, welches sich in einer Retorte befindet, durch den Tubus trocknes gepulvertes Arsen in kleinen Antheilen, indem man jedesmal hinterher schüttelt, bis es aufhört sich zu entzünden, und destillirt das Bromarsen vom überschüssigen Arsen ab. — Das Destillat krystallisirt beim Erkalten zu einer weifsen strahligen Masse; dieselbe schmilzt zwischen 20 und 23° zu einer durchsichtigen blassgelben Flüssigkeit, kocht bei 220° und raucht im geschmolzenen Zustande nur schwach an der Luft. Sie zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in eine Lösung von wenig arseniger Säure in viel Hydrobrom und in die niederfallende Verbindung B. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 38, 319; auch *Schw.* 55, 345).

Berechnung nach Serullas.		
As	75	24,18
3 Br	235,2	75,82
$AsBr^3$	310,2	100,00

B. *Arsenigsaures Bromarsen.* — Fällt bei der Zersetzung des Bromarsens durch Wasser nieder. — Behalt, auch bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt, Wasser zurück und liefert daher bei stärkerm Erhitzen neben Bromarsen und arseniger Säure zugleich Wasser; lässt sich daher auch als eine Verbindung von 3 At. Hydrobrom mit mehr als 1 At. arseniger Säure betrachten. Verliert, wiederholt mit wenig Wasser oder besser mit Weingeist gewaschen, welcher die arsenige Säure weniger löst, alles Brom in Gestalt von Hydrobrom, so dass arsenige Säure bleibt. Serullas.

Arsen und Chlor.

A. *Dreifach-Chlor-Arsen.* — *Arsenikbutter, ätzendes Arseniköl* — 1. Arsenpulver verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase mit röthlichweifsem Lichte, unter Bildung von weifsen Dämpfen von Chlorarsen. — 2. Es entzieht in der Hitze dem Chlorquecksilber das Chlor.

Darstellung. 1. Man leitet trocknes Chlorgas in einen Vorstofs, welcher Arsenpulver hält, und dessen nach unten gekrümmter Schnabel in eine mit Eis umgebene Vorlage tritt. Das Destillat wird durch Rectification über Arsenpulver von allem überschüssig vorhandenen Chlor befreit. Dumas. — 2. Man destillirt die gesättigte Lösung von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure mit Vitriolöl. J. Davy. — 3. Man destillirt arsenige Säure mit Kochsalz und Vitriolöl. Gm. (*Aufl. 2 dieses Handbuchs*, 1821, 1, 588). — Dumas erhitzt in einer Retorte 40 Gramm arsenige Säure mit 400 Gramm Vitriolöl auf 80 bis 100°, und trägt durch den Tubus der Retorte nach und nach Stücke von geschmolzenem Kochsalz ein. Hierbei entwickelt sich wenig oder keine Salzsäure; zuerst geht trocknes Chlorarsen über, dann gewässertes, welches sich als eine besondere Schicht über das trockne lagert; dasselbe lässt sich durch nochmalige Destillation mit viel Vitriolöl in wasserfreies Chlorarsen verwandeln. — 4. Man destillirt bei gelinder Wärme 1 Th. Arsen mit 6 Th. Einfachchlorquecksilber.

Wasserhelle, ölartige, sehr schwere Flüssigkeit; gefriert noch nicht bei —29°. J. Davy. — Siedpunct 132°; spec. Gew. des Dampfes 6,3006. Dumas. Verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, weifse Nebel ausstofsend. J. Davy. Höchst giftig.

			J. Davy.		Mfs.	Sp. Gw.		Mfs.	Sp.Gw.
As	75	41,39	39,52	Arsendampf	1	10,3995	=	¼	2,5999
3 Cl	106,2	58,61	60,48	Chlorgas	6	14,7258	=	1½	3,6814
$AsCl^3$	181,2	100,00	100,00	Chlorarsendampf	4	25,1253		1	6,2813

Antimon, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen und Kupfer überziehen sich im Chlorarsen mit Arsen, welche

Schicht die weitere Zersetzung hindert. FISCHER (*Pogg.* 9, 261). Auch Quecksilber zersetzt das Chlorarsen bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, ein graubraunes Pulver bildend. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, 337; auch *Pogg.* 9, 313).

Das Chlorarsen löst bei gelindem Erwärmen Phosphor auf, ohne dadurch leuchtend zu werden, und setzt ihn in der Kälte fast vollständig wieder ab. — Löst in der Wärme Schwefel fast in jedem Verhältnisse, der beim Erkalten gröfstentheils wieder niederfällt. — Absorbirt 10 Maafse Phosgengas, die sich beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser wieder entwickeln. — Löst Terpenthinöl, Olivenöl und Kolophonium. J. DAVY (*Schw.* 10, 332).

Gewässertes Dreifachchlorarsen oder *dreifach-salzsaure arsenige Säure*. — 1. Durch Vermischen von Chlorarsen mit wenig Wasser. $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$. — 2. Bei der Darstellung des Chlorarsens nach (3). — 3. Durch Auflösen der arsenigen Säure in concentrirter Salzsäure. — Wasserhelle schwere Flüssigkeit, nach DUMAS leichter und dickflüssiger, als Chlorarsen. — Zersetzt sich bei Zusatz von mehr Wasser, gleich dem trocknen Chlorarsen, in niederfallende arsenige Säure und in verdünnte Salzsäure, welche entweder Chlorarsen oder arsenige Säure in kleiner Menge gelöst enthält. Dieselbe Flüssigkeit erhält man beim Auflösen der arsenigen Säure in verdünnter Salzsäure. — Eine solche Lösung verdampft bei grofsem Ueberschuss von Salzsäure vollständig, ohne arsenige Säure zurückzulassen. DUPASQUIER. — Destillirt man daher Salzsäure, welche etwas arsenige Säure gelöst enthält, so ist das Destillat arsenhaltig. Eben so geht bei der Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure, welche etwas arsenige Säure hält, eine arsenhaltige Salzsäure über. DUPASQUIER (*J. Pharm.* 27, 717).

Leitet man trocknes Chlorgas in grofsem Ueberschuss zu Arsenpulver, so bildet sich zwar vorzüglich Dreifachchlorarsen; aber zuletzt entsteht etwas weifse krystallische Materie, die vielleicht *Fünffachchlorarsen* ist. DUMAS. Diese kleinen Krystalle sind arsenige Säure, von etwas Feuchtigkeit im Chlorgase herrührend, und entstehen fast gar nicht, wenn die Chlorcalciumröhre, durch welche das Chlorgas getrocknet wird, sehr lang ist. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 524). — Destillirt man Kochsalz mit arsensaurem Kali und einem grofsen Ueberschuss von Vitriolöl, so erhält man unter Freiwerden von viel Chlorgas nichts als Dreifachchlorarsen, LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 11, 149); eben so bei Anwendung von Arsensäure, statt des arsensauren Kali's. H. ROSE (*Pogg.* 52, 64), CAPITAINE. Auch bei Behandlung des Arsens mit überschüssigem Chlor erhielt H. ROSE blofs Dreifachchlorarsen.

B. *Chlorschwefel-Chlorarsen.* — Ganze Stücke Dreifachschwefelarsen, dem trocknen Chlorgas dargeboten, zerfliefsen unter starker Wärmeentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich nicht weiter mit Chlor übersättigen lässt. — Sie löst sich völlig in verdünnter Salpetersäure, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, als Schwefel-, Salz-

und arsenige Säure. Mit Wasser gibt sie eine Lösung, welche Salz-, Schwefel-, unterschweflige und arsenige Säure hält; die unterschweflige zerfällt dann bald in schweflige Säure und niederfallenden Schwefel. Die Lösung in wässrigem Ammoniak ist durch Schwefel milchig getrübt, und hält auch unterschweflige Säure. H. Rose (*Pogg.* 42, 536).

			H. Rose.
As	75	22,36	
3 S	48	14,31	13,98
6 Cl	212,4	63,33	63,10
$AsCl^3 + 3SCl$	335,4	100,00	

Aehnlich verhält sich Zweifachschwefelarsen, welches mit weniger Chlor eine gelbliche, mit mehr eine braune Flüssigkeit bildet. H. Rose.

Arsen und Fluor.

Dreifach-Fluor-Arsen. — Man erhitzt 1 Th. geglühtes Flussspathpulver mit 1 Th. arseniger Säure und 3 Th. Vitriolöl in einer bleiernen Retorte bis zum Sieden. — Wasserhelle, dünne Flüssigkeit, von 2,73 spec. Gewicht. Siedet bei 63°; raucht schon in der Kälte sehr stark an der Luft; riecht dem Fluorsilicium ähnlich, gar nicht knoblauchartig; röthet darübergehaltenes Lackmuspapier nur dann, wenn nicht alle Feuchtigkeit abgehalten ist. Unverdorben. — Das Fluorarsen ist sehr flüchtig. Das spec. Gew. des Dampfes ist wenigstens 4mal so grofs, als das der Luft. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, obgleich sich hier fast augenblicklich verflüchtigend, und dabei, gleich Aether, Kälte erzeugend, bewirkt Entzündung und langwierige Vereiterung der Stelle, wie durch Verbrennung; auch der Dampf macht unter den Nägeln denselben Schmerz, wie Flusssäure. Dumas (*Ann. Chim Phys.* 31, 434).

			Unverdorben.
As	75	57,21	59,28
3 F	56,1	42,79	40,72
AsF^3	131,1	100,00	100,00

Greift Zink, Zinn und kohlensauren Kalk kaum merklich an; Glas vorzüglich nur, wenn Feuchtigkeit hinzutritt. Lässt sich daher einige Zeit in Glas aufbewahren, worin es nur langsam Fluorsiliciumgas entwickelt; lässt sich in Glas unzersetzt verdampfen, aber nicht auf Glas an der freien Luft, weil deren Wasser bewirkt, dass arsenige Säure zurückbleibt. Lässt sich mit Weingeist, Aether und, schwieriger, mit flüchtigen und fetten Oelen, unter mehr oder weniger Zersetzung, mischen. Mit Ammoniak verbindbar. — Mischt sich mit Wasser, unter einer Temperaturerhöhung von 3°, zu einer klaren Flüssigkeit, welche Zink und Zinn kaum angreift, aber sich in Glasgefäfsen unter Lösung von Kieselerde und Fällung von arseniger Säure zersezt. Unverdorben (*N. Tr.* 9, 1, 23; — *Pogg.* 7, 316).

Arsen und Stickstoff.

A. *Arsenigsaures Ammoniak.* — *Flüchtige Arsenikleber, Arseniksalmiak.* — Gepulverte durchsichtige arsenige Säure erhitzt sich mit wässrigem Ammoniak. GUIBOURT. — Uebergiefst man gepulverte arsenige Säure mit wässrigem Ammoniak, so bildet sich eine saure Verbindung b als zäher krystallischer Bodensatz, und darüber eine Flüssigkeit, welche eine mehr basische Verbindung a enthält. FISCHER.

a. *Basisch.* — Die obige Lösung, der Luft dargeboten, verliert das Ammoniak und setzt arsenige Säure ab. FISCHER. — Arsenige Säure löst sich in erhitztem Ammoniak reichlich auf, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig in Oktaedern, die kein Ammoniak halten, wieder ab. BERZELIUS. Auch beim Abdampfen der Lösung erhielt LASSONNE (*Crell chem. J.* 5, 80) viele kleine Krystalle [wohl blofs aus arseniger Säure bestehend].

b. *Saures.* — Die sich absetzende zähe Masse. Erwärmt und schüttelt man sie mit der darüberstehenden Lösung von a bis zur Lösung, so schiefst das Salz b bei sehr langsamem Verdunsten in rhombischen Säulen an. Das Salz b verwandelt sich an der Luft ebenfalls in arsenige Säure. Es löst sich in Wasser, schwieriger in einem grofsen Ueberschuss von Ammoniak. Die wässrige Lösung ist sehr empfindlich für Kupfer- und Silber-Salze; wenig Weingeist fällt aus ihr arsenige Säure, viel Weingeist lässt sie klar. FISCHER (*Kastn. Arch.* 11, 236).

B. *Arsensaures Ammoniak.* — a. *Drittel.* — Die concentrirte Lösung von b, mit Ammoniak versetzt, gesteht zu einem Magma von a, welches schwieriger löslich ist; aber an der Luft schnell durch Verlust von Ammoniak wieder in b übergeht. MITSCHERLICH.

b. *Halb.* — Man fügt zu concentrirter wässriger Arsensäure so lange Ammoniak, bis ein Niederschlag entsteht, und löst diesen durch Erwärmen auf, worauf die sich selbst überlassene Flüssigkeit nach einiger Zeit schöne Krystalle liefert. Entstehen sogleich beim Erkalten Krystalle, so sind diese Salz a, welches jedoch an der Luft schnell zu b wird. MITSCHERLICH. — Xsystem und Form des halb-arsensauren Ammoniaks kommen ganz mit denen des halb-phosphorsauren Ammoniaks überein. Also *Fig.* 91, 93, 94 u. 95; nur mit folgenden kleinen Winkelverschiedenheiten: i : Axe = 113° 30½′; i : u = 105° 46′; i : f = 70° 54′; u : u¹ = 85° 54′; f : Axe = 137° 23½ u. s. f. MITSCHERLICH. — Färbt Veilchensaft grün; gibt beim Erhitzen Ammoniak, Wasser, sublimirtes Arsen und Stickgas. SCHEELE. Verwittert an der Luft, die Hälfte seines Ammoniaks (kein Wasser) verlierend und sich in c verwandelnd. MITSCHERLICH.

Krystallisirt.			MITSCHERLICH.
$2NH^3$	34	19,32	+ Aq 34,7
AsO^5	115	65,34	65,3
3 HO	27	15,34	
$2NH^3, HO, AsO^5 + 2Aq$	176	100,00	100,0

c. *Einfach.* — Man übersättigt Ammoniak mit wässriger Arsensäure und dampft ab. Das von MACQUER durch gelindes Erhitzen von arseniger Säure mit salpetersaurem Ammoniak erhaltene Salz ist auch wohl einfach-saures. — Grofse Krystalle, ganz von der Form des einfach-phosphorsauren Ammoniaks (*Fig.* 23 u. 30, mit denselben Winkeln. MITSCHERLICH. Reagirt sehr sauer. Gibt beim Erhitzen Wasser, Arsen, arsenige Säure und Stickgas, und kein Ammoniak. BERZELIUS. Sehr leicht in Wasser löslich und zerfliefslich.

Krystallisirt.			MITSCHERLICH.	
NH^3	17	10,69	+ Aq	27,78
AsO^5	115	72,33		72,22
3 HO	27	16,98		
$NH^3,2HO,AsO^5$ + Aq	159	100,00		100,00

C. *Zweifach-Schwefelarsenammonium.* — *Zweifach-Schwefelarsen-Hydrothionammoniak, Ammonium-Hyposulfarsenit.* — Setzt sich beim längeren Aufbewahren einer concentrirten Lösung des halb-sauren Dreifachschwefelarsenammoniums an die Wandungen der verschlossenen Flasche in kleinen, dunkelbraunen, zu einer Rinde vereinigten Körnern ab. Entwickelt bei der Destillation [Hydrothion-?] Ammoniak und lässt Realgar. Absorbirt Ammoniakgas, sich heller färbend, verliert es aber wieder an der Luft. BERZELIUS.

D. *Dreifachschwefelarsen-Ammoniak.* — Feinzertheiltes Dreifachschwefelarsen absorbirt langsam das Ammoniakgas, ohne sein Ansehen zu ändern, BERZELIUS, und ist erst in 3 Wochen damit gesättigt, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 70, 264). Die Verbindung verliert das Ammoniak schnell an der Luft. Wasser zieht daraus wenig arsenigsaures Ammoniak und Dreifachschwefelarsenammonium aus. BERZELIUS.

Mit Ammoniak gesättigt.			BINEAU.
NH^3	17	6,46	6,5
$2AsS^3$	246	93,54	93,5
$NH^3,2AsS^3$	263	100,00	100,0

E. *Dreifach-Schwefelarsenammonium.* — *Dreifachschwefelarsen-Hydrothionammoniak. Ammonium-Sulfarsenit.* — a. *Drittelsaures.* — $3NH^4S,AsS^3$. — Man mischt die Lösung des Operments in überschüssigem Hydrothion-Ammoniak mit Weingeist, und wäscht die sich abscheidenden Krystalle mit Weingeist. — Weifse, leichte, federähnliche Krystalle, welche an der Luft gelb werden, Hydrothion-Ammoniak verlieren, und Operment mit einer Spur Hydrothionammoniak lassen. BERZELIUS.

b. *Halb-saures.* — $2NH^4S,AsS^3$. — 1. Man löst Operment in Hydrothion-Ammoniak. — 2. Durch Auflösung von Operment in reinem oder erhitztem kohlensauren Ammoniak, oder 3. von arseniger Säure in Doppelt-Hydrothionammoniak erhält man dieselbe Lösung, jedoch zugleich freies Ammoniak haltend. — Die nach 1) erhaltene Auflösung lässt beim freiwilligen Verdunsten ein

braunes pulveriges Gemenge von Fünffachschwefelarsen und einer niederern Schweflungsstufe; die nach (2) erhaltene lässt einen brandgelben Rückstand. Weingeist schlägt aus der Lösung einen weifsen, krystallischen Stoff nieder, der nach einigen Augenblicken braun wird; ist sie jedoch mit überschüssigem Doppelt-Hydrothionammoniak versetzt, so erfolgt nach vorausgegangener milchiger Trübung die Abscheidung der Verbindung a. Berzelius.

F. *Fünffachschwefelarsen-Ammoniak.* — *Sulfarseniat von Ammoniak.* — Fünffachschwefelarsen verschluckt das Ammoniakgas, und verwandelt sich in eine blassgelbe Materie, an der Luft das Ammoniak in einigen Stunden völlig verlierend, zuvor aber in Wasser löslich, aus dem allmälig ein rothgelbes Pulver niederfällt. Berzelius.

G. *Fünffach-Schwefelarsenammonium.* — *Ammonium-Sulfarseniat.* — a. *Drittel-saures.* — $3NH^4S, AsS^5$. — Man versetzt die Lösung von Fünffachschwefelarsen in überschüssigem Zweifach-Hydrothion-Ammoniak bei gelinder Wärme mit heifsem Weingeist und schüttelt; beim Erkalten schiefst a in farblosen, nach dem Auswaschen mit Weingeist und Auspressen ziemlich luftbeständigen, sich jedoch meistens oberflächlich gelb färbenden Säulen an, welche bei der Destillation schmelzen, etwas Wasser und dann, unter Rücklassung von Dreifachschwefelarsen, eine gelbe Flüssigkeit entwickeln, welche Schwefelammonium mit überschüssigem Schwefel enthält. $3NH^4S, AsS^5 = 3NH^4S + 2S + AsS^3$.

b. *Halb-saures.* — Durch Auflösen des Fünffachschwefel arsens in Hydrothionammoniak. Die Lösung trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer zähen, klebrigen, rothgelben Masse ein, welche sich ohne Zersetzung nicht völlig trocknen lässt. Verhält sich bei der Destillation, wie a; die übergehende gelbe Flüssigkeit hält Zweifachschwefelammonium. $2NH^4S, AsS^5 = 2(NH^4S^2) + AsS^3$.

c. *Einfach.* — NH^4S, AsS^5. — Bleibt bei der Darstellung von a in der weingeistigen Flüssigkeit.

d. *Zwölffach-saures.* — $NH^4S, 12AsS^5$. — Die wässrige Lösung von a oder b in einer Retorte gekocht, entwickelt Zweifach-Hydrothionammoniak, färbt sich satt brandgelb und setzt beim Erkalten die Verbindung als ein gelbes Pulver ab. Berzelius.

H. *Chlorarsen-Ammoniak.* — Das Chlorarsen absorbirt das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung, ein weifses Pulver bildend. Persoz (*Ann. Chim.* 44, 320); H. Rose (*Pogg.* 52, 62). — Das Pulver löst sich allmälig in Wasser. Hierbei könnte salzsaures und einfach-arsenigsaures Ammoniak entstehen. $4NH^3, AsCl^3 + 3HO = 3(NH^3, HCl) + NH^3, AsO^3$. Aber die Lösung hält das Am-

moniak in einer eigenthümlichen Verbindung, denn es wird durch Zweifachchlorplatin nur theilweise gefällt. H. Rose. — Die in der Hitze gesättigte wässrige Lösung gibt beim Abdampfen weifse Salzrinden, welche, sorgfältig ausgewaschen, Ammoniak, Chlor und Arsen halten. Kocht man das weifse Pulver mit Weingeist aus, so setzen sich aus der Lösung durchsichtige Würfel ab, welche zwar dieselben Bestandtheile halten, wie das Pulver, aber leichter in Wasser löslich sind. Vitriolöl entzieht dem Pulver das Ammoniak, und entwickelt das Chlorarsen. Liebig u. Wöhler (*Ann. Pharm.* 11, 149).

			H. Rose.	Persoz.
$4NH^3$	68	27,29	24,82	15,92
As	75	30,09	31,16	84,08
3Cl	106,2	42,62	44,02	
$4NH^3, AsCl^3$	249,2	100,00	100,00	100,00

I. *Fluorarsen-Ammoniak.* — Fluorarsen verdichtet schnell das Ammoniakgas, weifse Nebel erzeugend; es entwickelt aus kohlensaurem Ammoniak schnell die Kohlensäure. In beiden Fällen bildet sich eine weifse, zerreibliche Masse, ohne Zersetzung sublimirbar. Sie löst sich in wenig kochendem Wasser ohne Zersetzung, und krystallisirt beim Erkalten zum Theil wieder heraus; beim Abdampfen der in viel Wasser gelösten Verbindung wird das Glasgefäfs angegriffen, und ein Theil der Verbindung zersetzt sich, während der andere unzersetzt verdampft. Unverdorben (*N. Tr.* 9, 1, 24).

			Unverdorben.
$3NH^3$	51	28,01	27,54
AsF^3	131,1	71,99	72,46
$3NH^3, AsF^3$	182,1	100,00	100,00

Arsen und Kalium.

A. *Arsen-Kalium.* — 1. 3 Maafse Arsenpulver vereinigen sich leicht mit 1 Maafs Kalium unter starker Feuerentwicklung. Gay-Lussac u. Thénard; H. Davy. — 2. Kalium, in Arsenwasserstoffgas erhitzt, nimmt das Arsen in sich, und macht daraus 2mal soviel Wasserstoffgas frei, als es Wasserstoffgas aus dem Wasser entwickelt haben würde. Gay-Lussac u. Thénard. Hiernach bildet sich K^3As. — 3. Führt Arsen im Kreise der Volta'schen Säule die — Elektricität in Kalihydrat über, so bildet es eine dunkelgraue metallische Legirung, welche in Wasser Arsenwasserstoffgas entwickelt und braunes pulveriges Wasserstoffarsen absetzt. H. Davy. — Kastanienbraun, nicht metallglänzend. — Entwickelt mit Wasser halb soviel Maafse Arsenwasserstoffgas, als das darin enthaltene Kalium Wasserstoffgas entwickelt haben würde; zugleich bildet sich Wasserstoffarsen. Gay-Lussac u. Thénard. — Schmelzt man 100 Th. (3 At.) Kalium mit 64 Th.

(1 At.) Arsen in einer Glasröhre, die in eine enge Spitze ausgezogen ist, durch anhaltendes Glühen zusammen, und behandelt die Masse mit Wasser, so entwickelt sich ungefähr $^1/_8$ des Wasserstoffgases, welches das reine Kalium aus Wasser entwickelt haben würde, für sich [wohl weil nicht alles Kalium sich mit dem Arsen vereinigt hatte]. $^6/_8$ entwickeln sich als Arsenwasserstoffgas und $^1/_8$ des Wasserstoffs bleibt, mit Arsen zu Wasserstoffarsen verbunden, zurück. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 16, 353). — Beim Erhitzen von 1 Th. Arsen mit 3 Th. wässrigem Kali bis zur Trockne und zum anfangenden Glühen entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bleibt eine dunkelbraune, aufgeschwollene [Arsenkalium haltende] Masse, welche sich mit Wasser, unter Entwicklung von Arsenwasserstoffgas, erhitzt. GEHLEN.

B. *Arsenigsaures Kali.* — *Fixe Arsenikleber.* — Arsenige Säure löst sich leicht in wässrigem Kali; aus wässrigem kohlensauren Kali treibt sie erst beim Erhitzen und nur langsam die Kohlensäure aus. — In der Hitze mit arseniger Säure gesättigte Kalilauge setzt beim Erkalten etwas arsenige Säure ab; die abgegossene gelbliche, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit lässt beim Verdunsten eine gummiartige Masse. Diese, stärker erhitzt, bläht sich stark auf, entwickelt wenig Wasser, kommt in ruhigen Fluss und entwickelt bei starkem Glühen etwas arsenige Säure. Die erkaltete Masse erscheint schmelzartig, und löst sich sehr schwer in Wasser, selbst in heifsem, und ein kleiner Theil des arsenigsauren Kali's zeigt sich in arsensaures verwandelt. SIMON (*Pogg.* 40, 442).

C. *Arsensaures Kali.* — a. *Drittel.* — $3KO, AsO^5$. — 1 At. halb-arsensaures Kali, mit überschüssigem kohlensauren Kali geglüht, entwickelt 1 At. Kohlensäure. MITSCHERLICH. Wässrige Arsensäure, mit Kali übersättigt, krystallisirt beim Abdampfen fast völlig in kleinen, sehr zerfliefslichen Nadeln. GRAHAM (*Pogg* 32, 47).

b. *Halb.* — $2KO, AsO^5$. — Man versetzt wässrige Arsensäure mit kohlensaurem Kali, so lange als Aufbrausen erfolgt. Färbt den Veilchensaft grün, krystallisirt nicht, schmilzt in der Hitze zu einem weifsen Glase, zerfliefst an der Luft. SCHEELE.

c. *Einfach.* — KO, AsO^5. — MACQUER's *arsenikalisches Mittelsalz.* — 1. Man lässt gleiche Theile arsenige Säure und Salpeter verpuffen, löst die Masse in Wasser und lässt krystallisiren. MACQUER, GLASER (*Mag. Pharm.* 15, 132). — 2. Man versetzt wässriges kohlensaures Kali mit soviel Arsensäure, dass die Flüssigkeit Lackmuspapier röthet, diese Röthung aber beim Trocknen verschwindet, und dampft ab. MITSCHERLICH. Dampft man ein für Pflanzenfarben neutrales Gemisch von wässrigem Kali und Arsensäure ab, so krystallisirt einfach-saures Salz, während alkalisch reagirendes halb-saures gelöst bleibt. MITSCHERLICH. — Krystallisirt in denselben Formen und genau mit denselben Winkeln, wie das einfach-phosphorsaure Ammoniak und Kali, und wie das einfach-arsensaure Ammoniak (*Fig.* 23 u. 30).

Mitscherlich. Fester, als das Natronsalz; von 2,638 spec. Gew.; schmeckt salpeterähnlich. Thomson (*Ann. Phil.* 15, 85). Die dem Lackmuspapier durch die Auflösung dieses Salzes mitgetheilte Röthung verschwindet beim Trocknen. Mitscherlich.

	Trocken		Mitscherlich.		Krystallisirt.		Thomson.	Mitscherlich.
KO	47,2	29,1	29,2	KO	47,2	26,19	27,07	89,91
AsO^5	115	70,9	70,6	AsO^5	115	63,82	65,43	
				2HO	18	9,99	7,50	10,09
KO,AsO^5	162,2	100,0	99,8	$KO,2HO,AsO^5$	180,2	100,00	100,00	100,00

Die Krystalle sind luftbeständig, verlieren auch bei 288° nur wenig Wasser; schmelzen in der Rothglühhitze, unter Verlust von Wasser, zu einer blassgelben, sehr dünnen Flüssigkeit, welche beim Erstarren weifs und undurchsichtig wird und nach allen Richtungen zerspringt. Thomson. Die Krystalle lösen sich in 5,3 Wasser von 6°, eine Lösung bildend von 1,1134 spec. Gewicht; sie lösen sich in viel weniger heifsem Wasser, nicht in Weingeist. Thomson. Die wässrige Lösung fällt nicht die Salze der erdigen Alkalien und der Erden. Mitscherlich.

D. *Zweifach-Schwefelarsenkalium.* — a. *Drittel-saures.* — $3KS,AsS^2$. — Man kocht Operment mit mäfsig concentrirtem kohlensauren Kali, filtrirt kochendheifs, und wascht die im farblosen Filtrate in 12 Stunden entstehenden braunrothen Flocken von b auf einem Filter zuerst mit wenig kaltem Wasser aus, bis sie gallertartig aufzuschwellen und sich zu lösen anfangen; dann behandelt man sie mit mehr Wasser und dampft das erhaltene dunkelrothe Filtrat ab. (Auf dem Filter bleibt die Verbindung c.) — Durscheinende, rothe Masse. — Diese bildet mit Wasser eine rothgelbe, in Masse dunkelrothe Lösung, welche beim Abdampfen, vor dem Eintrocknen, gelatinirt. Wohl durch beigemischtes Fünffachschwefelarsenkalium, welches das Zweifachschwefelarsenkalium aus dem Wasser verdrängt.

b. *Halb-saures.* — $2KS,AsS^2$. — Die bei der Bereitung von a niederfallenden braunrothen Flocken.

c. *Einfach-saures.* — KS,AsS^2. — Das bei der Bereitung von a auf dem Filter Bleibende. — Dunkelbraunes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches in der Hitze, ohne etwas zu entwickeln, leicht schmilzt, und dann beim Erkalten zu einer durchscheinenden, dunkelrothen Masse gesteht, und welches sich in Kali mit denselben Erscheinungen löst, wie Realgar. Berzelius.

E. *Dreifach-Schwefelarsenkalium.* — a. *Drittel-saures.* — $3KS,AsS^3$. — Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung von b mit Weingeist als ein anfangs farbloser, jedoch bald dunkelbraun werdender und Sechstelschwefelarsen absetzender Syrup nieder.

b. *Halb-saures.* — $2KS,AsS^3$. — Man schmelzt halb-

saures Fünffachschwefelarsenkalium in einer Retorte bis zur Entwicklung des überschüssigen Schwefels. — Im geschmolzenen Zustande dunkelgefärbte, nach dem Erkalten gelbe Masse, die sich beim Behandeln mit wenig Wasser in niederfallendes Zweifachschwefelarsenkalium und in sich lösendes drittel-saures Fünffachschwefelarsenkalium verwandelt.

c. *Einfach-saures.* — KS, AsS^3. — Man sättigt wässriges Einfach- oder Zweifach-Hydrothion-Kali in der Kälte mit Operment. — Wird, mit arsenigsaurem Kali gemischt, erhalten durch Auflösen von Operment in reinem oder kohlensaurem Kali, oder von arseniger Säure in Zweifach-Hydrothion-Kali (II, 699). — Die Auflösung, selbst, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, trübt sich unter Absatz eines braunen Pulvers von Zweifachschwefelarsenkalium. Die in der Kälte mit Operment gesättigte Lösung, mit mehr, auf nassem Wege bereitetem, Operment erwärmt, verwandelt dasselbe in Realgar unter gleichzeitiger Bildung von Fünffachschwefelkalium.

d. *Uebersaures.* — Man erhitzt kohlensaures Kali in einer Retorte mit überschüssigem Operment, bis der Theil des letzteren, der minder fest gehalten wird, verjagt ist. Aus dieser Verbindung zieht Wasser die Verbindung c, während eine rothe Verbindung, die noch mehr mit Operment überladen ist und durch Ammoniak gelöst werden kann, neben etwas, nicht in Ammoniak löslichem, Zweifachschwefelarsenkalium zurückbleibt. BERZELIUS.

F. *Fünffach-Schwefelarsenkalium.* — a. *Drittel-saures.* — $3KS, AsS^5$. — Die wässrige Lösung von b, mit Weingeist gemischt, wird milchig, und setzt eine concentrirte Lösung von a als eine ölartige Flüssigkeit ab, welche, bei gelinder Wärme eingetrocknet, eine strahlige, zerfliefsliche Masse lässt.

b. *Halb-saures.* — $2KS, AsS^5$. — Man sättigt wässriges halb-arsensaures Kali mit Hydrothion und dampft die Flüssigkeit im luftleeren Raume ab. — Es bleibt eine zähe, gelbliche, etwas krystallische Masse, die nicht ganz austrocknet, und an der Luft erst flüssig wird, dann zu einer krystallischen Masse, welche rhombische Tafeln enthält, gesteht.

c. *Einfach-saures.* — KS, AsS^5. — 1. Beim Vermischen der Lösung von b mit Weingeist fällt a nieder, und c bleibt gelöst. — Die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen und setzt Krystalle von Achtzehnfachschwefelarsen ab. — 2. Wässriges Hydrothion-Kali löst bei gewöhnlicher Temperatur zwar mehr als $\frac{1}{2}$, aber weniger als 1 At. Fünffachschwefelarsen auf; die Lösung, an der Luft verdunstend, bedeckt sich zuerst mit einer Schwefelhaut, und setzt dann eine rothe Rinde ab, und geht durch diesen Verlust von

Schwefelarsen in die halb-saure Verbindung b über, welche erst zu einem steifen Syrup, dann zu einer citronengelben Masse eintrocknet. BERZELIUS.

d. *Zwölffach-saures.* — $KS, 12AsS^5$. — Fällt beim Zersetzen der Lösung von b durch Kohlensäure nieder; dessgleichen beim Hindurchleiten von Hydrothiongas durch einfach-arsensaures Kali. — Gelbes Pulver, welches 2,9 Schwefelkalium auf 97,1 Fünffachschwefelarsen hält. BERZELIUS.

G. *Arsenigsaures Iodkalium.* — Fällt nieder beim Vermischen wässriger Lösungen von Iodkalium und arseniger Säure, oder von Iodkalium und arsenigsaurem Kali. Im erstern Falle wird die arsenige Säure vollständig gefällt; in letzterm bleibt ein Theil, mit überschüssigem Kali verbunden, in der Lösung; fügt man zu arsenigsaurem Kali (durch Kochen von arseniger Säure mit wässrigem kohlensauren Kali und Abkühlen erhalten) so viel Essigsäure, dass die Lösung nicht mehr Curcuma röthet, und fügt dann Iodkalium hinzu, so reifst dieses soviel arsenige Säure nieder, dass die alkalische Reaction wieder eintritt. — Nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen erhält man ein weifses Pulver.

				EMMET.
KJ	165,2	35,77		36,7
$3 AsO^3$	297	64,23		63,3
$KJ, 3AsO^3$	462,2	100,00		100,0

Die Verbindung zersetzt sich bei 315°, indem sie viele Arsendämpfe, dann bei stärkerer Hitze auch Iod entwickelt; der Verlust beträgt 31 Procent; der Rückstand färbt sich mit Vitriolöl tief braun durch Abscheidung von Iod und Iodarsen. — Die nicht geglühte Verbindung färbt sich mit concentrirter Salpetersäure und erwärmtem Vitriolöl schwarzbraun, mit kaltem Vitriolöl lebhaft gelb. — Sie löst sich in 19 Th. kochendem Wasser. EMMET (*Sill. amer. J.* 18, 58).

Arsen und Natrium.

A. *Arsen-Natrium.* — a. 3 Maafse Arsenpulver vereinigen sich noch unter der Glühhitze mit 1 Maafs Natrium, unter geringer Lichtentwicklung, zu einer weifsgrauen, spröden, feinkörnigen Masse, die sich schnell an der Luft oxydirt, und die im Wasser Arsenwasserstoffgas und Wasserstoffarsen erzeugt. — b. 1 Maafs Arsen bildet mit 2 Maafsen Natrium eine erdige, kastanienbraune, nicht metallglänzende Verbindung, die dieselben Zersetzungen zeigt. Dieselbe braune Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen des Natriums in Arsenwasserstoffgas. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

B. *Arsenigsaures Natron.* — Zähe, gelbe, übelriechende Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie bis zur Syrupdicke gebracht ist, bei vorwaltendem Natron kleine Körner anschiefsen.

C. *Arsensaures Natron.* — a. *Drittel.* — 1 At. halb-arsensaures Natron, mit überschüssigem kohlensauren Natron geglüht, treibt 1 At. Kohlensäure aus. MITSCHERLICH. — Fügt man zu einer concentrirten Lösung des halb-sauren Salzes b wenigstens noch halb soviel Natron, wie es enthält (bis sich die Flüssigkeit seifig anfühlt), und dampft ab, so schiefst das gewässerte Salz fast vollständig an, während die Mutterlauge fast blofs das überschussige Natron hält. Die Krystalle werden durch schnelles Trocknen zwischen Fliefspapier, Auflösen in der doppelten Menge heifsen Wassers und Krystallisiren gereinigt. — Gerad rhombische Säule, an den scharfen Seitenkanten abgestumpft (*Fig.* 70). Von sehr alkalischem Geschmack. In trocknem Zustande luftbestandig; bei 85,5° schmelzend. GRAHAM.

	At.	Trocken.		At.	Krystallisirt.		GRAHAM.
NaO	3	93,6	44,87	3	93,6	22,04	22,85
AsO^5	1	115	55,13	1	115	27,09	27,76
HO				24	216	50,87	50,22
$3NaO,AsO^5$	1	208,6	100,00	+24Aq	424,6	100,00	100,83

Die Krystalle verlieren beim Glühen für sich in einer Platinflasche 49,75 Proc. Wasser; dann beim Glühen mit Arsensäure, einfach-arsensaurem Natron oder zweifach-chromsaurem Kali noch 0,47 Proc. Auch wenn man das für sich geglühte Salz fein pulvert und dann wieder glüht, verliert es fast alles Wasser. Der geglühte Rückstand schmilzt selbst in der Weifsglühhitze nicht; er greift das Glas an, wie freies Natron. An der Luft geglüht, zieht der Rückstand ihre Kohlensäure begierig an, welche die 0,47 Proc. des zurückgehaltenen Wassers austreibt. Eben so wird dieser Rückhalt von Wasser ausgetrieben durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak, indem an die Stelle der 0,47 Proc. Wasser 1,055 Proc. Kohlensäure treten, und dadurch das im geglühten Rückstande anzunehmende Natronhydrat in kohlensaures Natron verwandeln. Die aufgenommene Kohlensäure wird auch in der Weifsglühhitze nicht ausgetrieben. [Dieses Zurückbehalten von 0,47 Proc. Wasser würde sich leicht aus der Annahme erklären lassen, dass das Salz auf 1 At. Säure etwas mehr als 3 At. Natron enthält, welcher Ueberschuss als Natronhydrat beigemengt wäre. GRAHAM hält jedoch das von ihm angewandte Salz für zu rein, um eine solche Annahme zuzulassen.] — Die wässrige Lösung des Salzes zieht aus der Luft Kohlensäure an, bis es in halb-saures Salz verwandelt ist. Eben so wirken andere schwache Säuren, auch Chlor oder Iod, und salpetersaures Ammoniak, aus welchem Ammoniak frei wird. — Das Salz löst sich in 3,57 Th. Wasser von 15,5°. GRAHAM (*Pogg.* 32, 33).

b. *Halb.* — Man fügt zu wässriger Arsensäure so lange kohlensaures Natron, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dampft ab und lässt zum Krystallisiren erkalten. — Durch Glühen der Krystalle erhält man das wasserfreie Salz. Dieses ist eine weifse, leicht zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzbare, alkalisch reagirende Masse. Das Salz bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig, und erstarrt erst nach längerer Zeit zu einer seidenglänzenden strahligen

Masse. MARX. Es verwandelt sich, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, unter Entwicklung von Arsen in Natronhydrat. SOUBEIRAN. — Durch Glühen lässt sich keine dem pyrophosphorsauren Natron analoge Modification hervorbringen. CLARK.

	Geglüht.		MITSCHERLICH.
$2NaO$	62,4	35,18	34,16
AsO^5	115	64,82	65,84
$2NaO, AsO^5$	177,4	100,00	100,00

Beim Anschiefsen aus der wässrigen Lösung nimmt das Salz, wenn die Lösung concentrirter und wärmer ist, 15, wenn sie verdünnter und kälter ist, 25 At. Wasser in seine Krystalle auf.

a. Fünfzehnfach-gewässert. — $2NaO, HO, AsO^5 + 14Aq.$ — Xsystem 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 108 nebst f-Fläche. i : t = 97°; i : a = 123° 22'; i : f, nach hinten = 128° 27'; i : u = 94° 26'; i : h, nach hinten = 116° 42'; u : u[1] = 78° 46'; z : z = 117° 16'; t : f = 134° 33'; spaltbar nach t. HAIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 7, 314). vgl. MARX (*Kastn. Arch.* 2, 18); BERNHARDI (*N. Tr.* 11, 1, 10); L. GMELIN (*Pogg* 4, 157). — Die Krystalle verwittern selbst in warmer Luft nicht. Sie verlieren unter der Glühhize 41,18 Proc. (14 At.); dann beim Glühen 2,96 Proc. (1 At.), und lassen 55,86 Proc. trocknes Salz. CLARK (*Edinb. J. of Sc.* 7, 309; auch *Schw.* 57, 437 u. 440; Ausz. *Pogg* 16, 609).

β. Fünfundzwanzigfach-gewässertes. — $2NaO, HO, AsO^5 + 24Aq.$ — Krystallform völlig die des (II, 91) beschriebenen fünfundzwanzigfach-gewässerten halb-phosphorsauren Natrons. MITSCHERLICH. *Fig.* 96, 97, 98, 99, 100. — Die Krystalle verwittern an der Luft schon bei 9° sehr leicht, und verwandeln sich in Salz *α*. CLARK. — Sie lösen sich sehr leicht in Wasser.

	Salz *α*.					Salz *β*.			MITSCHERLICH.
	At.			CLARK.	GM.	At.			
NaO	2	62,4	19,98	55,86	56	2	62,4	15,51	44,19
AsO^5	1	115	36,81			1	115	28,58	
HO	15	135	43,21	44,14	44	25	225	55,91	55,81
	1	312,4	100,00	100,00	100	1	402,4	100,00	100,00

c. *Einfach.* — Man fügt zu wässrigem kohlensauren Natron so lange Arsensäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr den salzsauren Baryt fällt, dampft sie ab und stellt sie längere Zeit in die Kälte. — Große Krystalle, in ihrer Form und Winkelgröfse völlig mit denen des phosphorsauren Natrons, wenn dieses nach Art 2 krystallisirt ist, übereinstimmend (II, 92). *Fig.* 64. Noch leichter, als b, in Wasser löslich. MITSCHERLICH. — Aus einem für Pflanzenfarben neutralen Gemisch von Natron und Arsensäure schiefst zuerst halb-arsensaures Natron an, und die Mutterlauge reagirt jetzt sauer. Fügt man zu der wässrigen Lösung von 3 At. halb-arsensaurem Natron in Wasser 2 At. Schwefelsäure, so fängt die Flüssigkeit eben an, Lackmus zu röthen, bräunt aber immer noch Curcuma. MITSCHERLICH. Hier entsteht ein Gemisch von 4 At. Natron und 3 Arsensäure: $3(2NaO, AsO^5) + 2SO^3 = 2(NaO, SO^3) + 4NaO, 3AsO^5$. — Das Salz lässt sich durch Glühen

nicht in eine dem metaphosphorsauren Natron ähnliche Modification verwandeln. GRAHAM.

	Geglüht.		MITSCHERLICH.		Krystallisirt.		MITSCHERLICH.
NaO	31,2	21,34	21,68	NaO	31,2	17,12	17,36
AsO^5	115	78,66	78,32	AsO^5	115	63,12	62,70
				4HO	36	19,76	19,94
NaO,AsO^5	146,2	100,00	100,00	+4Aq	182,2	100,00	100,00

D. *Zweifach-Schwefelarsennatrium.* — Das *drittel-, halb-* und *einfach-saure* verhält sich, wie die entsprechenden Verbindungen des Kaliums. BERZELIUS.

E. *Dreifach-Schwefelarsennatrium.* — Wie beim Kalium. BERZELIUS.

F. *Fünffach-Schwefelarsennatrium.* — a. *Drittelsaures.* — $3NaS,AsS^5$. — *α. Wasserfrei.* — Die Verbindung β, bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt nach dem Verlust des Wassers ruhig und ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine gelbe Masse liefert. Diese verwandelt sich in Wasser zuerst in die krystallische Verbindung β und löst sich dann auf.

β. Wasserhaltig, krystallisirt. — 1. Man fällt die Lösung von b durch Weingeist. — 2. Man lässt ein Gemisch aus b und doppelt-hydrothionsaurem Natron freiwillig verdampfen. — 3. Man digerirt die weingeistige Lösung von Fünffachschwefelnatrium mit Operment, gieſst dieselbe ab, wäscht den Rückstand mit Weingeist aus, zieht dann das drittel-saure Salz mit Wasser aus und lässt die Lösung krystallisiren. — 4. Man löst Fünffachschwefelarsen in wässrigem Natron und lässt krystallisiren. — Die auf eine dieser Weisen erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter mit Weingeist gewaschen, ausgepresst und getrocknet. BERZELIUS. — 5. Man kocht 1 Th. Schwefel, 1½ Operment und 8 krystallisirtes kohlensaures Natron mit Wasser, und reinigt die aus dem Filtrate erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. RAMMELSBERG (*Pogg* 52, 238). — Nach (1) schneeweiſse Krystallschuppen; nach (4) undeutliche, rhomboidische Tafeln. Krystallisirt aus der heiſsen wässrigen Lösung beim langsamen Erkalten in unregelmäſsig 6seitigen, mit 2 schärfern Seitenkanten versehenen Säulen; beim freiwilligen Verdunsten oder sehr langsamen Abkühlen in durchsichtigen, rhombischen Säulen, mit 2 auf die schärfern Seitenkanten gesetzten Zuschärfungsflächen; und beim noch langsameren Abkühlen, bis unter 0°, in weiſsen, undurchsichtigen, rhombischen Oktaedern. BERZELIUS. Schief rhombische Säulen. *Fig.* 85 nebst m-Flächen. $u^1 : u = 113° 40'$; i : m (oder : Axe) = 120°; f : m = 103° 20'. RAMMELSBERG. — Die undurchsichtigen Krystalle sind milchweiſs, die durchsichtigen sind gelblich und zeigen etwas Demantglanz. BERZELIUS.

Krystallisirt.			Oder:			Berzelius	Rammelsberg.
3 Na	69,6	17,08	3 NaS	117,6	28,85	28,47	28,52
As	75	18,40	AsS^5	155	38,03	38,03	37,32
8 S	128	31,40	15 HO	135	33,12	33,50	34,16
15 HO	135	33,12					
	407,6	100,00		407,6	100,00	100,00	100,00

Im trocknen Zustande luftbeständig; verliert selbst im Vitriolöl haltenden luftleeren Raume erst beim gelinden Erwärmen Wasser, milchweifs werdend; färbt sich bei stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von ein wenig Hydrothion, gelb. Schmilzt, in einer Retorte erhitzt, in seinem Krystallwasser zu einer sehr blassgelben Flüssigkeit, verwandelt sich unter Wasserverlust in ein weifses Salz, welches bei weiterem Erhitzen, unter einer Art Verknisterung und Entwicklung des übrigen Wassers nebst wenig Hydrothion, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu der gelben wasserfreien Verbindung *a* erstarrt. Berzelius. — Zersetzt sich beim Kochen mit schwefelsaurem Kupferoxyd völlig in niederfallendes Schwefelkupfer, während Natron, Arsensäure und Schwefelsäure gelöst bleiben. $3 NaS, AsS^5 + 8(CuO,SO^3) = 8 CuS + 3 NaO + AsO^5 + 8 SO^3$. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit essigsaurem Bleioxyd; doch ist dann das Schwefelblei [bei Ueberschuss von Bleizucker] mit arsensaurem Bleioxyd gemengt, weil dieses in der Essigsäure wenig löslich ist. Rammelsberg. — Das Salz löst sich leicht und reichlich in Wasser. Berzelius.

b. *Halb-saures.* — $2 NaS,AsS^5$. — Die wässrige Lösung des halbarsensauren Natrons, mit Hydrothiongas gesättigt, lässt beim freiwilligen Verdunsten eine zähe Flüssigkeit, dann, bei gelinder Wärme, eine trockne, citronengelbe Masse. Diese schmilzt bei mäfsiger Hitze zu einer sehr blassgelben Flüssigkeit (verliert dabei in offenen Gefäfsen Wasser), und gesteht beim Erkalten zu einer gelben Masse, die an der Luft weich wird. Berzelius.

c. *Einfach-saures.* — NaS,AsS^5. — Findet sich, wenn man die gewässerte Verbindung a, β durch Weingeist nach (1) bereitet, in der darüber stehenden weingeistigen Flüssigkeit. Diese setzt beim Abdestilliren des Weingeistes oft schön krystallisirtes Achtzehnfachschwefelarsen ab.

d. *Zwölffach-saures.* — $NaS, 12 AsS^5$. — Wird wie die Kaliumverbindung erhalten. Gelbes Pulver. Berzelius

G. *Arsensaures Natron-Ammoniak.* — Aus einer Lösung von gleichviel halb-arsensaurem Natron und halbarsensaurem Ammoniak in Wasser erhält man Krystalle, deren Form völlig mit der des phosphorsauren Natron-Ammoniaks übereinkommt (II, 117. *Fig.* 101, 102), und die beim Glühen einfach-arsensaures Natron lassen. Mitscherlich.

	Krystallisirt.			Mitscherlich.
NH_3	17	6,71	+HO	43,04
NaO	31,2	12,32	}	56,96
AsO_5	115	45,42	}	
10 HO	90	35,55		
$NH^4O,NaO,HO,AsO^5 + 8\,Aq$	253,2	100,00		100,00

H. *Fünffachschwefelarsen-Natrium-Ammonium.* — *Drittel-saures.* — $(3NH^4S.AsS^5) + (3NaS,AsS^5)$. — 1. Man fügt zum wässrigen Gemisch von halbsaurem Fünffach-Schwefelarsenammonium und halbsauren Fünffach-Schwefelarsennatrium warmen Weingeist und schüttelt. Beim Erkalten schiefsen kleine, 4seitige Tafeln an. — 2. Man versetzt die Lösung des drittelsauren Fünffach-Schwefelarsennatriums in wenig kaltem Wasser mit Salmiak und lässt freiwillig verdunsten, wo, mit 2 breitern Seitenflächen versehene, gerade abgestumpfte, 6seitige Säulen anschiefsen. — Die Krystalle sind wasserhell oder blassgelb und luftbeständig. Sie entwickeln bei der Destillation Hydrothion-Ammoniak mit wenig Wasser und lassen Fünffach-Schwefelarsennatrium. Viel leichter in Wasser löslich, als die Natriumverbindung für sich. Berzelius. Das wässrige Gemisch von halbsaurem Fünffach-Schwefelarsenammonium und halbsaurem Fünffach-Schwefelarsennatrium, ohne Weingeistzusatz abgedampft, lässt eine gelbe, trockne, durch nichts als Doppelsalz ausgezeichnete Masse. Berzelius.

I. *Arsensaures Natron-Kali.* — Man neutralisirt wässriges einfach-arsensaures Kali durch kohlensaures Natron. Die Krystalle gleichen völlig denen des phosphorsauren Natronkali's Mitscherlich (II, 118). *Fig.* 107, 108. — Da diese Krystalle isomorph zu sein scheinen mit denen des 15fachgewässerten halb-arsensauren Natrons (II, 720), so frägt es sich, ob nicht auch in den Krystallen des phosphorsauren und des arsensauren Natron-Kalis statt 17 At. Wasser blofs 15 anzunehmen sind; die Formel ist dann dieselbe: KO, $NaO,HO,AsO^5 + 14\,Aq$; nur dass 1 At. NaO durch 1 At. KO ersetzt ist.]

Trocken.			Krystallisirt.			Mitscherlich.
KO	47,2	24,41	KO	47,2	13,63	}
NaO	31,2	16,13	NaO	31,2	9,01	} 56,12
AsO^5	115	59,46	AsO^5	115	33,20	}
			17 Aq	153	44,16	43,88
	193,4	100,00		346,4	100,00	100,00

K. *Fünffachschwefelarsen-Natrium-Kalium.* — *Drittel-saures.* — Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von drittelsaurem Fünffach-Schwefelarsenkalium und Fünffach-Schwefelarsennatrium und Krystallisiren. — Wasserhelle oder blassgelbe 4seitige Tafeln. Berzelius.

Arsen und Lithium.

A. *Dreifach-Schwefelarsenlithium.* — Verhält sich wie die entsprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums. Berzelius.

B. *Fünffach-Schwefelarsenlithium.* — a. *Drittelsaures.* Wird aus der wässrigen Lösung von b, durch Zusatz von Weingeist, in grofsen, farblosen, glänzenden Krystallschuppen gefällt. Dieser Niederschlag, in heifsem Wasser gelöst, schiefst beim schnellen Abkühlen in 6seitigen, beim freiwilligen Verdunsten in rhombischen Säulen an. Diese Krystalle sind leicht in Wasser löslich; sie verhalten sich bei und nach dem Glühen gleich der Natriumverbindung, sind also wasserhaltig.

b. *Halbsaures.* — Die wässrige Lösung gibt beim Verdunsten eine nicht krystallische, citronengelbe Masse, die an der Luft nicht feucht wird, und die sich in Wasser vollständig wieder löst.

c. *Einfachsaures.* — d. *Zwölffachsaures.* — Beide Salze verhalten sich denen des Natriums sehr ähnlich. Berzelius.

Arsen und Baryum.

A. *Arsenigsaurer Baryt.* — Wässrige arsenige Säure fällt bei grofser Verdünnung bei keinem Verhältnisse das Barytwasser; bei etwas gröfserer Concentration und Ueberschuss von Baryt nach einiger Zeit, bei noch gröfserer sogleich. Gm. Arsenigsaures Ammoniak gibt mit salzsaurem Baryt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag. H. Rose.

B. *Arsensaurer Baryt.* — a. *Drittel.* — 1. Durch Digestion von b mit wässrigem Ammoniak. Berzelius. — 2. Man fällt wässrige Arsensäure durch überschüssiges Barytwasser. Laugier. — 3. Man tröpfelt zu überschüssigem salzsauren Baryt nach und nach drittelarsensaures Natron, und wäscht das sich schnell bildende schwere Pulver schnell aus, damit es keine Kohlensäure aus der Luft anziehe. — Fügt man umgekehrt zu überschüssigem drittelarsensauren Natron nach und nach salzsauren Baryt, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, welcher erst beim Kochen feinflockig wird; aber die Flüssigkeit ist sehr alkalisch, ein Beweis, dass neben dem drittelarsensauren Baryt auch halbsaurer niedergefallen ist; auch hat der Niederschlag etwas drittelarsensaures Natron mit niedergerissen, welches sich durch Waschen nicht ganz entziehen lässt. Graham (*Pogg.* 32, 48). — Weifses Pulver. — Zieht an der Luft etwas Kohlensäure an. Beim Glühen in der Luft können sich 0,8 Proc. kohlensaurer Baryt bilden. Graham. — Löst sich leicht in kalter Salz-, Salpeter-, Wein- und Essig-Säure, Anthon; löst sich sehr wenig in Wasser, etwas mehr in wässrigem Ammoniak, Berzelius; scheint auch durch Vermittlung von Ammoniak-, Kali- oder Natron-Salzen in Wasser löslicher zu werden, Laugier.

	Geglüht.		Laugier.	Berzelius.	Graham.
3 BaO	229,8	66,65	65,7	66,56	67,94
AsO^5	115	33,35	34,3	33,44	32,06
3 BaO,AsO^5	344,8	100,00	100,0	100,00	100,00

b. *Halb.* — Fällt nach einigen Augenblicken nieder beim Vermischen halb-arsensauren Natrons mit überschüssigem salzsauren Baryt in kleinen, weifsen, Krystallschuppen. Berzelius. — Man muss zu salzsaurem Baryt eine zur Zersetzung unzureichende Menge von arsensaurem Natron tröpfeln; der zuerst bewirkte Niederschlag verschwindet [also ist arsensaurer Baryt in salzsaurem Baryt etwas löslich?]; fügt man umgekehrt zu arsensaurem Natron nach und nach salzsauren Baryt, so fällt ein Gemenge von halb- und drittel-arsensaurem Baryt nieder, während einfach-arsensaurer Baryt gelöst bleibt. Berzelius, Mitscherlich. — Die freie Arsensäure fällt nach Scheele nicht den salz-, salpeter- oder essigsauren Baryt; nach meinen Versuchen allerdings letzteren; nach Moretti soll sie sogar den sauren schwefelsauren Baryt fällen [durch Wassergehalt], und der arsensaure Baryt soll nach ihm nicht durch Schwefelsäure zersetzbar seyn; ich fand ihn durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzbar. — Verliert beim Glühen blofs sein Krystallwasser. Zerfällt mit Wasser in sich auflösendes Salz c, in zurückbleibendes Salz a. Berzelius.

	Geglüht.		Berzelius.		Krystallisirt.		Berzelius.
2 BaO	153,2	57,12	57,06	2 BaO	153,2	50,36	50,32
AsO^5	115	42,88	42,94	AsO^5	115	37,80	37,86
				4 HO	36	11,84	11,82
2 BaO,AsO^5	268,2	100,00	100,00	+ 4 Aq	304,2	100,00	100,00

c. *Einfach.* — 1. Man fügt zu wässriger Arsensäure so lange Barytwasser, bis ein Niederschlag entstehen will. Berzelius. — 2. Man löst b in wässriger Arsensäure und lässt krystallisiren. Einfach-arsensaures Natron fällt nicht den salzsauren Baryt; der geringste Zusatz von Ammoniak bewirkt Fällung. Mitscherlich. — Die Krystalle halten Krystallwasser, sie sind in Wasser lösich.

	Geglüht.		Mitscherlich.
BaO	76,6	39,98	40,13
AsO^5	115	60,02	59,87
BaO,AsO^5	191,6	100,00	100,00

C. *Zweifach-Schwefelarsenbaryum.* — Durch Fällung des salzsauren Baryts mit dem in Wasser gelösten drittelsauren Kaliumsalze D, a (II, 716). — Rothbraunes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Berzelius.

D. *Dreifach-Schwefelarsenbaryum.* — a. *Drittel-saures.* — 1. Man fällt die wässrige Lösung von b durch Weingeist. — 2. Man digerirt Operment mit überschüssigem Schwefelbaryum und Wasser. — Nach (1) in Schuppen sich abscheidend. — Löst sich schwierig in Wasser, und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung wieder in feinen weifsen Schuppen ab, denen sehr kleine, klare Krystalle von schwefelsaurem Baryt beigemengt sind.

b. *Halb-saures.* — Die fast farblose wässrige Lösung trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nach völligem Austrocknen schön rothbraun erscheint, und sich wieder völlig in Wasser lösen lässt. Berzelius.

E. *Fünffach-Schwefelarsenbaryum.* — a. *Drittel-saures.* — 1. Man erhitzt b in einer Retorte bis zum Glühen; es sublimirt sich Schwefel und Operment, und es bleibt eine geschmolzene, nach dem Erkalten braungefärbte Masse. Diese löst sich, bis auf einen braunen Stoff, in Wasser, und die Lösung trocknet zu einer krystallischen, citronengelben Masse ein. — 2. Man mischt b mit in Wasser gelöstem Schwefelbaryum. Dieses Gemisch, im Vacuum über Vitriolöl zum Gefrieren gebracht, und darin gelassen, bis das Eis verdunstet ist, lässt das Salz in lockern, durchsichtigen, nicht krystallischen Schuppen. — 3. Beim Versetzen der wässrigen Lösung von b mit Weingeist fällt eine weifse, käsige, leicht in Wasser lösliche Materie nieder, wahrscheinlich dieselbe Verbindung, aber im gewässerten Zustande.

b. *Halb-saures.* — Die wässrige Lösung trocknet zu einer rissigen, citronengelben Masse ein, welche, wenn alles Wasser verjagt wurde, an der Luft, unter Aufschwellen und Zerfallen wieder Wasser anzieht, und welche vollständig und in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist. Schwefelsaures Kali fällt aus der Lösung schwefelsauren Baryt, während die entsprechende Kaliumverbindung gelöst bleibt.

c. *Einfach-saures.* — Bleibt nach dem Fällen von b mit Weingeist in der Flüssigkeit gelöst. Diese setzt beim Abdampfen d ab, und verwandelt sich dadurch in b.

d. *Zwölffach-saures.* — Gelbes Pulver, welches durch Säuren, unter Entwicklung von Hydrothion, zersetzt wird, und sich nicht in Wasser löst. Berzelius.

Arsen und Strontium.

A. *Arsenigsaurer Strontian.* — Gesättigtes Strontianwasser wird durch wässrige arsenige Säure bei keinem Verhältnisse gefällt; auch nicht beim Kochen. Gm. Arsenigsaures Kali fällt salzsauren Strontian erst nach einigen Tagen, langsamer, als den salzsauren Baryt. H. Rose.

B. *Arsensaurer Strontian.* — a. *Halb.* — Durch Vermischen des Strontianwassers mit, wenig überschüssiger, Arsensäure, oder des salzsauren Strontians mit halb-arsensaurem Natron. Salzsaurer Strontian wird nicht durch Arsensäure gefällt. — Weifses Pulver, unauflöslich in Wasser.

b. *Einfach?* — In wässriger Arsensäure ist a leicht löslich.

C. *Zweifach-Schwefelarsenstrontium.* — Wie beim Baryum. Berzelius.

D. *Fünffach-Schwefelarsenstrontium.* — a. *Drittel-saures.* — Durch Fällung von b mit Weingeist. Der Niederschlag stellt bald einen Syrup, bald ein weifses Pulver

dar, je nachdem er mehr oder weniger vollständig von b befreit ist; er löst sich leicht in Wasser.

b. *Halb-saures.* — Wie die Baryumverbindung. BERZELIUS.

Arsen und Calcium.

A. *Arsenigsaurer Kalk.* — a. *Halb.* — Fällt beim Vermischen von wässriger arseniger Säure mit überschüssigem Kalkwasser oder von arsenigsaurem Ammoniak mit salz- oder schwefel-saurem Kalk in Flocken nieder. Um ihn rein zu erhalten, füllt man eine Flasche völlig mit dem Gemisch von wässriger arseniger Säure und überschüssigem Kalkwasser, verschliefst, decanthirt, füllt die Flasche mit Wasser, decanthirt wieder, und so einigemal, bringt dann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit wenig Wasser aus, trocknet ihn schnell, und verwahrt ihn in verschlossenen Gefäfsen, damit er keine Kohlensäure anziehe. FR. SIMON (*Pogg.* 40, 417). — Zusammenhängendes, schweres, weifses Pulver.

Entwässert.			SIMON.	Lufttrocken.			SIMON.
2 CaO	56	36,13	37,7	2 CaO	56	34,14	34,8
AsO^3	99	63,87	62,3	AsO^3	99	60,37	57,5
				HO	9	5,49	7,7
2 CaO,AsO^3	155	100,00	100,0	2CaO,HO,AsO^3	164	100,00	100,0

SIMONS Analyse gibt ½ At. Wasser mehr; doch konnte dem lufttrocknen Salze noch hygroskopisches Wasser anhängen.

Das Salz verwandelt sich beim Glühen unter Entwicklung von Arsen in arsensauren Kalk. Zur völligen Zerstörung des arsenigsauren Kalks ist anhaltendes Glühen nöthig, und sie gelingt viel schneller in offnen, als in verschlossenen Gefäfsen SIMON. — Das Salz zieht aus der Luft Kohlensäure an. SIMON — Es zersetzt sich mit wässrigem kohlensauren oder phosphorsauren Ammoniak, Kali oder Natron in kohlensauren oder phosphorsauren Kalk und in sich lösendes arsenigsaures Ammoniak, Kali oder Natron. In kohlensaurem Ammoniak löst es sich zuerst, doch trübt sich die Lösung bald. WITTSTEIN. — Es löst sich leicht in schwefel-, salz-, salpeter- und essig-saurem Ammoniak. GIESEKE u. SCHWEIGGER (*Schw.* 43, 359); auch in bernsteinsaurem, WITTSTEIN; auch in arsenigsaurem, wenn es keinen zu grofsen Ueberschuss von Ammoniak hält, SCHWEIGGER. Die Auflösung in erwärmten Ammoniaksalzen erfolgt unter Freiwerden von Ammoniak. WACH. Digerirt man frisch gefällten überschüssigen arsenigsauren Kalk mit concentrirter Salmiaklösung, so erhält man ein Filtrat, welches auch bei Zusatz von Weingeist keine Krystalle absetzt, und beim Abdampfen einen an der Luft feucht werdenden Rückstand von Chlorcalcium und arsenigsaurem Kalk mit gröfserem Gehalt an arseniger Säure lässt. Eben so gibt arsenigsaurer Kalk bei der Digestion mit arsenigsaurem Ammoniak unter Freiwerden von Ammoniak eine nicht durch Weingeist fällbare Lösung, welche beim Abdampfen in Wasser löslichen, sauren arsenigsauren Kalk lässt. WACH (*Schw.* 59, 272) — Nach dem Trocknen löst sich der arsenigsaure Kalk schwieriger in Ammoniaksalzen, aber beim Kochen ebenfalls. GIESEKE. — Der halbarsenigsaure Kalk löst sich sehr wenig in reinem Wasser; ungefähr in 3000 bis 4000 Th.

Chlorkalium und Chlornatrium im Wasser vermehren ein wenig die Löslichkeit. Er löst sich leicht in, auch schwachen und verdünnten wässrigen Säuren.

b. *Einfach.* — Man fällt salzsauren Kalk durch in der Wärme möglichst mit arseniger Säure gesättigtes wässriges Ammoniak, fügt noch etwas Ammoniak hinzu, welches den Niederschlag vermehrt, und wäscht diesen auf dem Filter aus. Hierbei löst sich viel auf. — Der Niederschlag ist nach dem Trocknen lockerer, als a. — Er verliert bei heftigem Glühen an der Luft über 22 Proc. Arsen. — Er ist in Wasser etwas löslich. SIMON (*Pogg.* 40, 417).

Durch Erhitzen entwässert.			SIMON.	Luftstrom.			SIMON.
CaO	28	22,05	21,47	2 CaO	56	21,29	20,74
AsO^3	99	77,95	78,53	2 AsO^3	198	75,29	75,86
				HO	9	3,42	3,40
CaO,AsO^3	127	100,00	100,00	+ ½ Aq	263	100,00	100,00

c. *Sauer.* — Durch Auflösen von a oder b in wässriger arseniger Säure. Kalkwasser gibt mit überschüssiger arseniger Säure keinen Niederschlag.

B. *Arsensaurer Kalk.* — a. *Drittel.* — 1. Fällt beim Vermischen von salzsaurem Kalk mit halb-arsensaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die darüber stehende Flüssigkeit sauer wird. MITSCHERLICH — Die darüber stehende Flüssigkeit trübt sich mit Ammoniak ein wenig. WACH. — 2. Fällt nieder beim Vermischen von salzsaurem Kalk mit drittelarsensaurem Natron. Fügt man zum Kalksalze eine unzureichende Menge des Natronsalzes, so ist der Niederschlag minder gallertartig und reiner; fügt man dagegen zu überschüssigem arsensauren Natron das Kalksalz, so ist der Niederschlag gallertartiger, weil er etwas arsensaures Natron mit sich niedergerissen hat. GRAHAM (*Pogg.* 32, 49). — Das Salz zersetzt sich nicht beim Glühen für sich; beim Glühen mit Schwefelsäure verliert es seine Arsensäure nicht völlig. SIMON.

b. *Halb.* — Findet sich in der Natur wasserhaltig als *Pharmakolith* und *Haidingerit.* Fällt nieder beim Vermischen der Arsensäure mit Kalkwasser, so dass die Flüssigkeit noch etwas saures Salz enthält. Der *Haidingerit* erscheint in Krystallen des 2 u. 2gliederigen Systems von 2,848 spec. Gew. HAIDINGER (*Pogg.* 5, 181). — Der *Pharmakolith* erscheint in haarförmigen Krystallen, selten in grösseren, des 2 u. 2gliedrigen Systems, von 2,73 spec. Gew. — Der künstliche halb-arsensaure Kalk ist ein weifses Pulver. — In heftigem Feuer nicht zersetzbar. Wird durch Digestion mit kleesaurem Ammoniak in kleesauren Kalk zersetzt. LAUGIER. Löst sich nicht in Wasser; löst sich in Salz- und Salpeter-Säure; auch in wässrigem schwefelsauren, salzsauren, salpetersauren und essigsauren Ammoniak. PFAFF (*Schw.* 45, 100). — In der Kälte erfolgt geringe Lösung in Ammoniaksalzen, hierauf Absatz krystallisirten arsensauren Kalk-Ammoniaks;

beim Kochen aber löst sich der arsensaure Kalk bleibend, unter Entwicklung von Ammoniak. WACH. vgl. die Bildung des *arsensauren Kalk-Ammoniaks* (II, 730).

	Geglüht.	Künstlich.	LAUGIER.
2 CaO	56	32,75	32,5
AsO^5	115	67,25	67,5
2 CaO,AsO^5	171	100,00	100,0

	Haidingerit. At.			TURNER.	*Pharmakolith.* At.			RAMMELSB.	KLAPROTH.
CaO	2	56	28,28	85,68	2	56	24,89	23,59	25,00
AsO^5	1	115	58,08		1	115	51,11	51,58	50,54
HO	3	27	13,64	14,32	6	54	24,00	23,40	24,46
CoO und Fe^2O^3								1,43	
	1	198	100,00	100,00	1	225	100,00	100,00	100,00

Der von RAMMELSBERG analysirte Pharmakolith von Glücksbrunn hält Kobaltblüthe beigemengt.

c. *Einfach.* — a und b lösen sich in wässriger Arsensäure; die Lösung liefert beim Abdampfen kleine Krystalle.

C. *Zweifach-Schwefelarsencalcium.* — Rothbraunes, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelarsencalcium.* — a. *Drittel-saures.* — Fällt, wenn man die Lösung von Schwefelcalcium in der wässrigen Lösung von b mit Weingeist vermischt, als eine weifse krystallische Materie nieder, während in der Flüssigkeit die Verbindung b gelöst bleibt. BERZELIUS. — Schon VOIGT und GÖTTLING (*Taschenb.* 1781, 49) erhielten durch Kochen von 1 Th. Kalk und 2 Operment mit Wasser und Hinstellen des Filtrats lange Nadeln von ätzendem Geschmack, welche beim Glühen, ohne zu schmelzen, unter Verlust von 25 Proc. weifs und undurchsichtig wurden, mit Säuren unter Fällung von Operment Hydrothion entwickelten, und sich in Wasser, nicht in Weingeist lösten.

	Krystallisirt.		Oder:			BERZELIUS.
3 Ca	60	16,40	3 CaS	108	29,51	29,80
As	75	20,49	AsS^3	123	33,61	33,55
6 S	96	26,23	15 HO	135	36,88	36,65
15HO	135	36,88				
3 CaS,AsS^3+15Aq	366	100,00		366	100,00	100,00

b. *Halb-saures.* — Man digerirt Operment mit Kalkhydrat und Wasser, und filtrirt die Auflösung vom zugleich gebildeten arsenigsauren Kalke ab. Das farblose Filtrat setzt beim freiwilligen Verdunsten federförmige Krystalle von a ab, zwischen denen die Lösung von b zu einer braunen, nicht krystallischen Materie eintrocknet. — Wird die Lösung mit überschüssigem Operment macerirt, so nimmt sie etwas mehr auf, färbt sich gelb, setzt aber bald ein braunes Pulver ab, färbt sich dann beim freiwilligen Verdunsten hellrothbraun, und lässt eine Masse, aus welcher Wasser Fünffachschwefefelarsencalcium zieht, während Zweifach-schwefelarsencalcium zurückbleibt; die obige gelbe Lösung, vor dem Verdunsten mit Weingeist versetzt, gibt einen Niederschlag, der schnell braun wird. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelarsencalcium.* — a. *Drittelsaures.* — $3CaS,AsS^5$. — Man digerirt die wässrige Lösung von b mit Schwefelcalcium und dampft sie entweder ab, oder fällt sie durch Weingeist. — Nicht krystallisirbar; stellt sich, durch Weingeist gefällt, bald als ein Pulver, bald als ein Syrup dar, je nach dem verschiedenen Wassergehalte. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

b. *Halb-saures.* — $2CaS,AsS^5$. — Gleicht völlig der Baryumverbindung. Trocknet zu einem klaren, schwach gefärbten Syrup ein, welcher beim weiteren freiwilligen Verdunsten an den Rändern gelb wird, und endlich zu einer gelben, undurchsichtigen Masse erstarrt. Diese verliert bei 60° ihr Wasser, welches sie an der Luft unter Aufschwellen, Zerbersten und Loslösen vom Glasgefäfse wieder anzieht. Löst sich leicht und ohne Zersetzung in Wasser und Weingeist. Die syrupdicke wässrige Lösung krystallisirt nicht und gefriert nicht bei —10°. — Bei der Destillation von b in der Glühhitze bleibt ein farbloser Rückstand, welcher $4CaS,AsS^5$ zu sein scheint, und beim Rösten an der Luft sich sehr langsam in ein fast gleiches Gewicht Gyps zersetzt. — Die wässrige Lösung von b löst beim Kochen mit Fünffach-Schwefelarsen nichts davon auf. BERZELIUS.

F. *Arsensaures Kalk-Ammoniak.* — *Bildung.* Ein verdünntes Gemisch von arsensaurem Ammoniak, Kali oder Natron und salz-, salpeter- oder essig-saurem Ammoniak gibt mit Kalkwasser anfangs keinen Niederschlag, setzt aber nach einiger Zeit die Nadeln des Doppelsalzes ab; ist das Gemisch concentrirter, so gibt Kalkwasser sogleich einen starken Niederschlag, der durch einen Ueberschuss von Ammoniaksalz nicht gelöst, sondern krystallisch wird. — Fügt man zu der Lösung von 20 Gran Salmiak in 2 Unzen Kalkwasser 1 Tropfen arsensaures Ammoniak oder Kali, so entsteht ein bald verschwindender Niederschlag, an dessen Stelle nach einiger Zeit Krystalle des Doppelsalzes erscheinen; bei mehreren Tropfen des arsensauren Salzes ist der Niederschlag bleibend und krystallisch. — Fügt man zu Kalkwasser Arsensäure bis zur starken Trübung, dann ein Ammoniaksalz, so erfolgt anfangs Klärung, dann Absatz der Krystalle. — Halbarsensaurer Kalk verwandelt sich unter Salmiaklösung unter Aufnahme von 1 At. Ammoniak, wodurch die Flüssigkeit sauer wird, in dasselbe Salz. Eben so drittel-arsensaurer Kalk, indem er 1 At. Ammoniak aufnimmt, und 1 At. Kalk an die Salzsäure abtritt.

Darstellung. Man löst 1 Th. arsensaures Ammoniak und 1 Th. Salmiak in 4 Th. Kalkwasser, und fügt hierzu nach und nach so lange Kalkwasser, als noch Krystalle entstehen, die sich bei 24stündigem Hinstellen an einen kühlen Ort vermehren, und dann auf dem Filter mit Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet werden.

Bald sternförmig vereinigte Nadeln, bald treppenförmig übereinander gelagerte rhombische Tafeln; alkalisch reagirend. — Die Krystalle verwittern an der Luft und werden undurchsichtig. Sie entwickeln beim Erhitzen Wasser, Ammoniak [Stickgas] und arsenige Säure, während arsensaurer Kalk bleibt. Sie entwickeln mit feuchtem Kalk Ammoniak. Sie lösen sich wenig in Wasser und Salmiaklösung, leicht

in Salz- oder Salpeter-Säure; hieraus schlägt Ammoniak das Salz nieder, bei grofser Verdünnung erst nach einiger Zeit, krystallisch. WACH (*Schw.* 59, 265).

			WACH.
NH^3	17	5,41	5,35
2 CaO	56	17,84	17,52
AsO^5	115	36,62	35,83
14 HO	126	40,13	41,15
$NH^4O,2CaO,AsO^5$ + 13 Aq	314	100,00	99,85

Die Aehnlichkeit dieser Verbindung mit dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak lässt vermuthen, dass sie ebenfalls im Ganzen blofs 13 At. Wasser enthält.

Arsen und Magnium.

A. *Arsenigsaure Bittererde.* — Bittererde, in einem Glasrohre glühend, absorbirt die hindurchgeleiteten Dämpfe der arsenigen Säure, ohne dass Arsen frei wird. Die Verbindung entwickelt blofs bei heftigem Glühen Arsen, wodurch sie theilweise in arsensaure Bittererde verwandelt wird. SIMON (*Pogg.* 40, 436).

B. *Arsensaure Bittererde.* — a. *Halb.* — Man fällt salzsaure oder schwefelsaure Bittererde durch halb-arsensaures Natron. — Weifses, nicht in Wasser, aber in Salpetersäure lösliches Pulver. — Der Niederschlag, welchen man beim Vermischen verdünnter Lösungen von 3 Th. Bittersalz und 5 Th. halb-arsensaurem Natron erhält, enthält im Ganzen 15 At. Wasser; hiervon entweichen 12 At. bei 100°; er ist hiernach: $2MgO,HO,AsO^5 + 2Aq + 12Aq$. — Durch starkes Rothglühen wird er in Säuren unlöslich. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 24).

b. *Einfach.* — Gummiartig, in Wasser löslich.

C. *Zweifach-Schwefelarsenmagnium.* — Braunes Pulver; wie bei Baryum. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelarsenmagnium.* — Die wässrige Lösung wird beim Abdampfen hellbraun, und trocknet zu einem klebrigen Syrup, dann zu einer harten, luftbeständigen Masse ein, die sich bis auf etwas von der Verbindung C wieder in Wasser und auch in Weingeist ohne weitere Zersetzung löst. Nicht nur beim Abdampfen der wässrigen Auflösung setzt sich die Verbindung C ab, sondern auch beim Erkälten der concentrirten Lösung bis zu — 5°, wobei zugleich Krystalle von der Verbindung E, a anschiefsen. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelarsenmagnium.* — a. *Drittelsaures.* — $3MgS,AsS^5$. — Man fügt zu der Lösung von b so lange Zweifach-Hydrothionbittererde, als noch Hydrothion entwickelt wird, und verdunstet entweder die Lösung im

luftleeren Raume, oder kühlt sie, wofern sie nicht zu verdünnt ist, stark ab. — Farblose, strahlige Krystalle, an der Luft feucht werdend. Weingeist zieht daraus die Verbindung b, und lässt eine Verbindung von 1 At. AsS^5 mit mehr als 3 At. MgS, die in Wasser fast unauflöslich ist, und die auch beim Glühen von b in einer Retorte als eine weifse, porose, ungeschmolzene Masse zurückbleibt. Kali fällt aus der wässrigen Lösung von a Bittererde, und verwandelt sie in eine Lösung der Kaliumverbindung.

b. *Halb-sauer.* — Nicht krystallische, citronengelbe Masse, luftbeständig, aus der Luft kein Wasser anziehend, in allen Verhältnissen in Wasser löslich, daraus nicht durch Weingeist fällbar. BERZELIUS.

F. *Arsensaures Bittererde-Ammoniak.* — Man fügt zu schwefel-, salz- oder salpeter-saurer Bittererde so lange die Lösung des drittel-arsensauren Ammoniaks, als noch ein durchscheinender krystallischer Niederschlag erscheint. Dieser wird gewaschen und getrocknet. Er verwittert langsam an der Luft; er löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Säuren. WACH (*Schw.* 59, 288).

			WACH.
NH^3	17	5,88	5,88
2 MgO	40	13,84	13,93
AsO^5	115	39,79	39,45
13 HO	117	40,49	40,74
$NH^4O,2MgO,AsO^5 + 12\,Aq$	289	100,00	100,00

G. *Fünffachschwefelarsen-Magnium-Ammonium.* — $NH^4S,2MgS,AsS^5$? — Man fügt zu der gemischten wässrigen Lösung von Fünffach-Schwefelarsenammonium und Fünffach-Schwefelarsenmagnium Weingeist. Nach einigen Augenblicken fällt die drittelsaure Verbindung in zarten, weifsen Nadeln nieder. Diese wird an der Luft (durch Verlust von Hydrothion-Ammoniak) langsam in die halbsaure Verbindung zersetzt und gelb. Sie löst sich leicht in Wasser. Die wässrige Auflösung trocknet beim freiwilligen Verdunsten, unter Verlust von Hydrothion-Ammoniak, zu einer gelben, nicht krystallischen Masse aus, aus deren wässriger Lösung sich durch Weingeist wieder die drittelsaure Verbindung fällen lässt. BERZELIUS.

H. *Arsensaurer Bittererde-Kalk.* — *Berzeliit.* — Von 2,52 spec. Gew., weifs, wachsglänzend, leicht zu pulvern. Wird vor dem Löthrohr grau, ohne zu schmelzen, und ohne Wasser zu verlieren. Gibt mit Borax oder Phosphorsalz unter Aufbrausen Arsengeruch und klares Glas. Gibt mit Soda unter Brausen eine durch Mangan grüngefärbte Masse. Löst sich völlig in Salpetersäure. KÜHN (*Ann. Pharm.* 34, 211).

	At.	Berzeliit.		KÜHN.
CaO	15	420	22,27	23,22
MgO	14	280	14,84	15,68
MnO	1	34	1,91	2,13
AsO^5	10	1150	60,98	58,51
CO^2	(und Spur Fe^2O^3)			0,30
		1886	100,00	99,84

$(3CaO,AsO^5) + (3MgO,AsO^5)$; ein kleiner Theil der Bittererde durch Manganoxydul vertreten.

Der *Pikropharmakolith* ist gewässerter arsensaurer Bittererde-Kalk, worin jedoch der Kalk sehr vorherrscht, und dessen Analyse keine einfache stöchiometrische Formel liefert.

Arsen und Cerium.

A. *Arsensaures Ceroxydul.* — a. *Halb.* — Durch Digestion des Ceroxyduls mit wässriger Arsensäure. — Weifses; nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Einfach?* — Durch Auflösen von a in überschüssiger Arsensäure erhält man eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen nicht krystallisirt, sondern eine wasserhelle Gallerte liefert. HISINGER u. BERZELIUS.

B. *Zweifachschwefelarsen-Einfachschwefelcerium.* — Wie beim Baryum. Roth. BERZELIUS.

C. *Dreifachschwefelarsen-Einfachschwefelcerium.* — *Halb-saures.* — $2CeS,AsS^5$. — Die Lösung des halbsauren Dreifach-Schwefelarsennatriums gibt mit Ceroxydulsalzen einen pomeranzengelben Niederschlag. Derselbe färbt sich beim Trocknen noch schöner. Schmilzt beim anfangenden Glühen zu einer durchsichtigen Materie, welche einen Theil des Operments verliert, doch in der Hitze flüssig und durchsichtig bleibt. Lässt sich durch Rösten an der Luft leicht in schwefelsaures Salz verwandeln. Sehr wenig, mit gelber Farbe, in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. *Fünffachshwefelarsen-Einfachschwefelcerium.* — *Sulfarseniat von Cersulfuret.* — *Drittel-* und *halb-saures.* — Man fällt ein Ceroxydulsalz durch drittel- oder halb-saures Fünffach-Schwefelarsennatrium. — In beiden Fällen blassgelber Niederschlag, der beim Trocknen lebhafter gelb wird. BERZELIUS.

E. *Fünffachschwefelarsen-Anderthalbschwefelcerium.* — *Sulfarseniat von Cersesquisulfuret.* — $2Ce^2S^3 + 3AsS^5$. — Durch Fällen eines Ceroxydsalzes. Gelbweifser, ein wenig in Wasser löslicher, daher bei grofser Verdünnung nicht erscheinender Niederschlag. BERZELIUS.

Arsen und Yttrium.

A. *Arsensaure Yttererde.* — a. *Drittel?* — Durch Behandlung von b mit Ammoniak. BERZELIUS. — Dasselbe Salz

erhält man beim Fällen eines überschüssigen Yttererdesalzes durch halb-arsensaures Natron; der weiſse Niederschlag trocknet zu gelbbraunen hornartigen Klumpen zusammen, welche in Salpetersäure erst gallertartig werden, dann sich langsam lösen. BERLIN.

b. *Halb?* — Man fügt zu überschüssigem halb-arsensauren Natron ein Yttererdesalz. — Weiſser, schwerer Niederschlag, beim Trocknen sich etwas dunkel färbend, leicht in Salpetersäure löslich, bei deren Abdampfen es als Krystallrinde bleibt. BERLIN.

c. *Einfach?* — Wässrige Arsensäure löst die Yttererde auf; beim Erhitzen der Lösung fällt arsensaure Yttererde als weiſses Pulver nieder EKEBERG.

B. *Dreifach-Schwefelarsenyttrium.* — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothion-Natron gibt mit neutralen Yttererdesalzen, ohne Hydrothion zu entwickeln, einen hellgelben Niederschlag, von welchem ein Theil mit gelber Farbe gelöst bleibt. Der Niederschlag ist auch nach dem Trocknen gelb; er entwickelt mit Säuren wenig Hydrothiongas, und wird durch Ammoniak, unter Abscheidung der Yttererde, zersetzt. BERZELIUS.

C. *Fünffach-Schwefelarsenyttrium.* — Yttererdehydrat mit Wasser und Fünffach-Schwefelarsen digerirt, löst mit gelber Farbe ein wenig von diesem auf, das durch Säuren wieder gefällt werden kann. Durch die Lösung des drittel- oder halb-sauren Fünffach-Schwefelarsennatriums werden die Yttererdesalze nicht getrübt. BERZELIUS.

Arsen und Glycium.

A. *Arsen-Glycium.* — Beide Metalle vereinigen sich beim Erhitzen unter Feuerentwicklung zu einer nicht geschmolzenen, grauen pulverigen Legirung, welche mit Wasser Arsenwasserstoffgas entwickelt. WÖHLER.

B. *Arsensaure Süſserde.* — Die *halb-saure* ist nicht in Wasser löslich; sie löst sich in überschüssiger Arsensäure zu einem *sauren*, nicht krystallisirbaren Salze. BERZELIUS.

C. u. D. *Dreifach-Schwefelarsenglycium* und *Fünffach-Schwefelarsenglycium.* — Wie beim Yttrium. BERZELIUS.

Arsen und Alumium.

A. *Arsen-Alumium.* — Das pulverige Gemenge der beiden Metalle bildet in der Glühhitze unter schwacher Feuerentwicklung ein dunkelgraues Pulver, beim Reiben Metallglanz annehmend, schwach nach Arsenwasserstoffgas riechend, und dasselbe in kaltem Wasser langsam, in warmem schnell entwickelnd. WÖHLER (*Pogg.* 11, 161).

B. *Arsensaure Alaunerde.* — a. *Neutralere.* — Durch doppelte Affiniät. — Weifses, nicht in Wasser, aber in Säuren auflösliches Pulver. — Aus der Lösung dieses Salzes in Salzsäure fällt beim Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak reines Alaunerdehydrat nieder, während alles Arsen als arsenige Säure gelöst bleibt. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 76).

b. *Saure.* — In Wasser löslich, nicht krystallisirend.

Die Verbindungen von Schwefelalumium mit Schwefelarsen sind zweifelhaft. Berzelius.

Arsen und Thorium.

Arsensaure Thorerde. — Durch doppelte Affinität; weisser, flockiger Niederschlag, in Wasser und wässriger Arsensäure nicht löslich. Berzelius.

Arsen und Zirkonium.

A. *Arsensaure Zirkonerde.* — Durch doppelte Affinität. Nicht in Wasser löslicher Niederschlag. Berzelius.

B. *Zweifach-Schwefelarsenzirkonium.* — $2ZrS,AsS^2$. — Die in Wasser gelöste Kaliumverbindung gibt mit Zirkonerdesalzen einen dunkelbraunen, durchscheinenden, sich langsam absetzenden Niederschlag. Berzelius.

C. *Dreifach-Schwefelarsenzirkonium.* — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothion-Natron gibt mit Zirkonerdesalzen einen pomeranzengelben Niederschlag, der beim Trocknen dunkler wird, und nicht durch Säuren zersetzbar ist; die überstehende Flüssigkeit ist gelb, weil sie ein wenig von dieser Verbindung gelöst behält. Berzelius.

D. *Fünffach-Schwefelarsenzirkonium.* — Sowohl die in Wasser gelöste drittel-saure, als die halb-saure Natriumverbindung gibt mit den Zirkonerdesalzen erst nach einigen Augenblicken einen citronengelben, nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag, welcher, gleich dem Schwefelzirkonium, durch Säuren nicht zersetzt wird. Berzelius.

Arsen und Silicium.

A. *Arsensaure Kieselerde?* — Schmelzende Arsensäure vereinigt sich mit der Kieselerde der irdenen Tiegel zu einem Glase, welches je nach seinem Kieselerdegehalt in Wasser löslich oder nicht löslich ist. Nach Scheele hält dieses Glas arsensaure Alaunerde. Nach Demselben zeigt die wässrige Arsensäure keine Einwirkung auf das Kieselerdehydrat.

B. *Arsenige Säure enthaltendes Glas.* — Das Glas wird durch Zusatz einer gröfseren Menge von arseniger Säure milchig.

Arsen und Titan.

Arsensaures Titanoxyd. — Arsensäure schlägt aus den Titanoxydsalzen weifse, der gefällten Alaunerde ähnliche

Flocken nieder, die zu einer glänzenden, glasartigen Masse eintrocknen, und sich sowohl in überschüssiger Titanlösung, als in überschüssiger Arsensäure lösen. Enthält die Titanlösung Eisenoxyd, so fällt dieses zugleich nieder. H. Rose.

Arsen und Molybdän.

A. *Arsensaures Molybdänoxydul.* — Verhält sich ganz wie das phosphorsaure Molybdänoxydul. Berzelius.

B. *Arsensaures Molybdänoxyd.* — a. *Einfach?* — Man fällt salzsaures Molybdänoxyd durch halb-arsensaures Natron.

b. *Saures.* — Die Lösung des Molybdänoxydhydrats in überschüssiger Arsensäure hat grofse Neigung, blau zu werden, selbst beim freiwilligen Verdunsten. Sie bildet mit Ammoniak eine tief rothe Lösung, die an der Luft nichts absetzt, aber sich allmälig entfärbt. Berzelius (*Pogg.* 6, 346).

C. *Arsensaure Molybdänsäure.* — Beim Behandeln der Molybdänsäure mit Arsensäure erhält man a. eine mehr basische, gelbe, nicht in Wasser lösliche Verbindung, und b. eine einen Ueberschuss von Arsensäure haltende Auflösung. Letztere, zur Syrupdicke gebracht, gibt Krystalle; Weingeist zersetzt dieselben, weifse Flocken abscheidend, die sich jedoch später auch lösen; die erhaltene weingeistige Lösung wird beim Abdampfen blau und gibt keine Krystalle mehr. Berzelius (*Pogg.* 6, 383).

D. *Dreifachschwefelarsen - Dreifachschwefelmolybdän.* — Das mit Operment gesättigte Hydrothion-Natron schlägt aus der in Salzsäure gelösten Molybdänsäure ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen schwarzes Pulver nieder, welches bei der Destillation Operment [und Schwefel?] leicht verliert, und Zweifach-Schwefelmolybdän lässt. Berzelius.

Wässriges Fünffach-Schwefelarsennatrium liefert mit Molybdänsäurelösung eine gelbbraune Flüssigkeit, welche allmälig dunkler wird, ohne einen Niederschlag zu geben. Berzelius.

Arsen und Vanad.

A. *Arsensaures Vanadoxyd.* — a. *Basischeres.* — Wässrige Arsensäure, mit Vanadoxydhydrat gesättigt, liefert beim Abdampfen, neben Krystallkörnern von b, eine leicht in Wasser lösliche gummiartige Masse. — b. *Saureres.* — Die Lösung des Oxydhydrates in überschüssiger Arsensäure setzt beim Abdampfen eine aus kleinen hellblauen Krystallkörnern bestehende Rinde ab, durch Waschen mit Wasser leicht von der sauren Mutterlauge zu befreien. Das Salz löst sich selbst in kochendem Wasser, oder in Wasser, welches Arsensäure hält, höchst langsam auf; aber einmal gelöst, scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr ab, wohl aber beim Weingeistzusatz. Salzsäure löst es schnell. Berzelius.

B. *Arsensaure Vanadsäure.* — Man dampft die Lösung des arsensauren Vanadoxyds in Salpetersaure ab, bis sie roth geworden ist und Salpetersaure-Dämpfe entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich eine citronengelbe Verbindung ab, von den Verhältnissen der phosphorsauren Vanadsäure. Berzelius (*Pogg.* 22, 31 u. 42).

Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit wässrigem Fünffachschwefelarsennatrium keinen Niederschlag, aber die vorher blaue Lösung wird farblos. Berzelius.

Arsen und Chrom.

Salzsaures Chromoxyd, mit arsenigsaurem Ammoniak gemischt, ist durch Ammoniak nicht mehr fällbar. Bonnet (*Pogg.* 37, 303).

A. *Arsensaures Chromoxyd.* — Arsensaures Kali fällt die Chromoxydsalze äpfelgrün. Moser.

B. *Dreifachschwefelarsen-Anderthalbschwefelchrom.* — $2Cr^2S^3, 3AsS^3$. — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothion-Natron gibt mit Chromoxydsalzen einen schmutzig graugelben, nach dem Trocknen grüngelben Niederschlag. Dieser schmilzt in der Hitze, entwickelt Operment und lässt einen glänzenden, dunkelgrauen Rückstand von grünlichgrauem Pulver. Dieser entwickelt beim stärkern Erhitzen noch mehr Operment und lässt eine graue, pulverige, zart anzufühlende Verbindung von viel Schwefelchrom und wenig Schwefelarsen, welche, an der Luft erhitzt, unter Entwicklung arseniger und schwefliger Säure, zu Chromoxyd verbrennt. Berzelius.

C. *Fünffachschwefelarsen-Anderthalbschwefelchrom.* — Chromoxydsalze geben mit wässrigem drittel- oder halb sauren Fünffachschwefelarsennatrium einen schmutziggelben Niederschlag. Berzelius.

Arsen und Uran.

A. *Arsensaures Uranoxydul.* — a. *Drittel.* — Man fällt die Lösung von b in Salzsäure durch überschüssiges Ammoniak. Grüner, sehr voluminoser Niederschlag, nach dem Glühen 66,73 Proc. Uranoxydul haltend. — b. *Halb.* — Salzsaures Uranoxydul wird durch halb-arsensaures Natron vollständig gefällt. Der grüne Niederschlag entwickelt beim Erhitzen 12,54 Proc. Wasser, ist also $2UO, AsO^5 + 4Aq$. Beim Glühen sublimiren sich aus ihm einige Krystalle von arseniger Säure, während Uranoxyd entsteht. Der Niederschlag tritt seine Säure an Kalilauge ab. Er löst sich leichter in Salzsäure als das phosphorsaure Uranoxydul. Rammelsberg (*Pogg.* 59, 26).

B. *Arsensaures Uranoxyd.* — Hellgelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Berzelius.

C. *Dreifachschwefelarsen-Anderthalbschwefeluran.* — Mit Operment gesättigtes Hydrothion-Natron erzeugt mit Uranoxydsalzen einen dunkelgelben, nach dem Trocknen grüngelben Niederschlag, der ein schmutzig hellgelbes Pulver liefert. Derselbe wird, bei abgehaltener Luft erhitzt, halbflüssig, verliert einen Theil des Operments und geht endlich nach anhaltendem starken Glühen in eine ungeschmolzene, porose, graubraune Masse über, welche eine *basischere Verbindung* zu sein scheint. BERZELIUS.

D. *Fünffachschwefelarsen-Anderthalbschwefeluran.* — Wässriges drittel- oder halb-saures Fünffachschwefelarsennatrium schlägt aus Uranoxydsalzen eine schmutziggelbe Materie nieder, die nach dem Trocknen dunkelgelb erscheint, und in überschüssigem Fünffachschwefelarsennatrium mit dunkelbraungelber Farbe löslich ist. BERZELIUS.

Arsen und Mangan.

A. *Arsen-Mangan.* — Das natürliche gleicht dem Pyrolusit; spec. Gew. 5,55; hart, grauweifs. Bedeckt sich an der Luft mit einem schwarzen Pulver. Schmilzt auf Platinblech und verbindet sich mit ihm; brennt vor dem Löthrohr mit blauer Flamme, Knoblauchgeruch und Erzeugung weifser Nebel von arseniger Säure. Löst sich vollständig in Salpetersalzsäure oder in gröfseren Mengen von Salpetersäure. KANE (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 381; auch *Pogg.* 19, 145). — Vielleicht ein Gemeng.

			KANE.
2 Mn	56	42,75	45,5
As	75	57,25	51,8
Fe			Spur
Mn^2As	131	100,00	97,3

B. *Arsensaures Manganoxydul.* — a. *Halb.* — Die Arsensäure trübt nicht das salzsaure, aber das essigsaure Manganoxydul. — 1. Durch doppelte Affinität. — 2. Durch Behandeln des kohlensauren Manganoxyduls mit nicht zu viel wässriger Arsensäure. — Weifs, nach (2) dargestellt, krystallischkörnig. Wird durch Glühhitze nicht zersetzt, SCHEELE (*Opusc.* 2, 66), sondern schmilzt zu einem leichtflüssigen dunkelrothen Glase, welches nur bei Zusatz von Kohle das Arsen, und zwar vollständig, entwickelt. LIEBIG (*Handwörterbuch* 1, 507). Löst sich nicht in Wasser, aber in Salpetersäure und in Schwefelsäure.

b. *Einfach.* — Die Manganoxydulsalze werden durch einfach-arsensaures Natron nicht gefällt. PFAFF. Das Salz a löst sich in wässriger Arsensaure. JOHN.

C. *Zweifach-Schwefelarsenmangan.* — Dunkelrother Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelarsenmangan.* — Das mit Operment gesättigte Hydrothion-Natron schlägt aus neutralen Manganoxydulsalzen eine morgenrothe Substanz nieder,

welche beim Trocknen dunkler wird und ein schön pomeranzengelbes Pulver liefert. Sie verwandelt sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen, unter Entwicklung von Operment, in eine nicht weiter zersetzbare, unschmelzbare, gelbgrüne, pulverige Verbindung von viel Schwefelmangan und wenig Operment, aus welcher Salzsaure, unter Hydrothionentwicklung, Manganoxydul löst, Operment abscheidend. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelarsenmangan.* — a. *Sechstelsaures.* — $6MnS, AsS^5$. — Man digerirt das gelbe Pulver von b mit starkem Ammoniak, welches Fünffachschwefelarsen auszieht. Es bleibt ein luftbeständiges, ziegelrothes Pulver, nach dem Trocknen blass ziegelroth, etwas in Wasser löslich, welches, an einem Puncte entzündet, zu verbrennen fortfährt.

b. *Halb-saures.* — $2MnS, AsS^5$. — Man digerirt frischgefälltes gewässertes Schwefelmangan mit Fünffachschwefelarsen und Wasser. Die neue Verbindung löst sich theils im Wasser, theils bleibt sie als ein gelbes Pulver liegen, das sich in mehr Wasser ebenfalls löst. Die Auflösung lässt beim Abdampfen Schwefel fallen und setzt dann eine citronengelbe Masse ab, welche wegen einiger Zersetzung nicht mehr völlig in Wasser löslich ist. Säuren fällen aus der Auflösung Fünffachschwefelarsen, und entwickeln Hydrothion. — Beim Kochen von kohlensaurem Manganoxydul mit Fünffachschwefelarsen und Wasser erhält man dieselbe Verbindung, jedoch bildet sich zugleich arsensaures Manganoxydul. — Das wässrige Fünffachschwefelarsennatrium fällt nicht die Manganoxydulsalze. BERZELIUS.

F. *Arsensaures Manganoxydul-Ammoniak.* — Fügt man zu wässriger Arsensäure oder arsensaurem Ammoniak, am besten in der Wärme, ein Gemisch von salzsaurem Manganoxydul und Ammoniak, so fällt flockiges arsensaures Manganoxydul nieder, welches sich nach einiger Zeit in das krystallische Doppelsalz verwandelt. Dieses wird mit ausgekochtem Wasser gewaschen. — Theils rothweifses Krystallpulver, theils kleine röthliche Krystallkörner. Luftbeständig. Verliert beim Erhitzen Wasser und Ammoniak und lässt halb-arsensaures Manganoxydul. Entwickelt mit Kali Ammoniak, unter Bildung von arsensaurem Kali und Abscheidung von Manganoxydulhydrat. Löst sich leicht in verdünnten Säuren, nicht in Wasser und Weingeist. OTTO (*J. pr. Chem.* 2, 414).

			OTTO.
NH^3	17	5,30	5,62
2MnO	72	22,43	22,81
AsO^5	115	35,82	36,89
13HO	117	36,45	34,68
$NH^4O, 2MnO, AsO^5 + 12Aq$	321	100,00	100,00

Die Annahme von nur 12 At. Wasser im Salze entspricht genauer der Analyse von OTTO; aber er hält es selbst für möglich, dass das von ihm bei 16° getrocknete Salz etwas Wasser verloren habe; bei 13 At. Wasser entspricht dieses Salz völlig dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak.

Fernere Verbindungen des Arsens.

Mit Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Rhodium zu weifsen, meistens spröden und leicht schmelzbaren Metallgemischen, die durch Glühen, bei abgehaltener Luft, ihr Arsen nicht, oder nur theilweise verlieren, aber bei Luftzutritt dasselbe theils als arsenige Saure entwickeln, theils als arsensaure Metalloxyde zurückhalten. Mit Salpeter und kohlensaurem Kali zugleich geglüht, liefern sie arsensaures Kali, und mit Kalischwefelleber Schwefelarsenkalium, die sich durch Wasser ausziehen lassen.

FÜNFUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

ANTIMON.

BERGMAN de antimonialibus sulphuratis. *Opusc.* 3, 164.
THÉNARD. *Ann. Chim.* 32, 257.
PROUST. *A. Gehl.* 5, 543. — Ferner: *Gilb.* 25, 186.
BERZELIUS. Oxyde des Antimons. *Schw.* 6, 144, u. 22, 69. — Schwefelantimon. *Schw.* 34, 58. — *Pogg.* 20, 365; 37, 163. — Flusssaures Antimon. *Pogg.* 1, 34 u. 200.
BERTHIER. Antimon und Schwefelantimon. *Ann. Chim. Phys.* 22, 239 u. 25, 379.
H. ROSE. Verbindungen des Antimons mit Chlor und Schwefel. *Pogg.* 3, 441.
VAUQUELIN. Antimonkalium. *Ann. Chim. Phys.* 7, 32; auch *Schw.* 21, 219.
SERULLAS. Antimon-Kalium und -Natrium. *J. Phys.* 91, 123; 93, 115; auch *Ann. Chim. Phys.* 18, 217. Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 21, 198; Ausz. *Kastn. Arch.* 1, 113.
PAGENSTECHER. Schwefel-Antimonmetalle. *Repert.* 14, 212.
RAMMELSBERG. Schwefel-Antimonmetalle. *Pogg.* 52, 193.
MITSCHERLICH. *J. pr. Chem.* 19, 455; auch *Ann. Chim. Phys.* 73, 394.
CAPITAINE. *J. Pharm.* 25, 516; auch *J. pr. Chem.* 18, 449.
LIEBIG. *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie.* 1, 414.
Ueber *Antimonwasserstoffgas:* L. THOMPSON. *Phil. Mag. J.* 10, 353; auch *J. pr. Chem.* 11, 369. — PFAFF. *Pogg.* 42, 339. — SIMON. *Pogg.* 42, 369. — A. VOGEL. *J. pr. Chem.* 13, 57. — LASSAIGNE. *J. Chim. med.* 16, 638; 17, 440. — L. A. BUCHNER. *Repert.* 63, 250.

Ueber *Mineralkermes* und *Goldschwefel*, alphabetisch: BRANDES. *Br. Arch.* 37, 257. — *Schw.* 62, 209. — BUCHNER. *Repert.* 13, 169 u. 203. — BUCHOLZ, Sohn. *Berl. Jahrb.* 29, 1, 26. — CLUZEL. *Ann. Chim.* 63, 155. — DUFLOS. *Br. Arch.* 31, 94; 36, 278. — *Schw.* 62, 210; 67, 269. — *Kastn. Arch.* 19, 61 u. 289. — FOURCROY. *Crell Ann.* 1788, 1, 423. — FUCHS. *Pogg.* 31, 578. — GAY-LUSSAC. *Ann. Chim Phys.* 42, 87; auch *Schw* 57, 252; auch *Pogg.* 17, 320. — GEIGER. *Repert.* 9, 274. — *Mag. Pharm.* 29, 229. – GEOFFROY. *Mém de l'acad. de Paris* 1734, 593; 1735, 94. — HENNSMAN. *Taschenb.* 1822, 184. — O. HENRY. *J. Pharm.* 14, 545; auch *N. Tr.* 18, 2, 194. — JAHN. *N. Br. Arch.* 22, 43. — LIEBIG. *Mag. Pharm.* 35, 120. — *Ann. Pharm.* 7, 1; 31, 57. — OTTO. *Ann. Pharm.* 26, 88. — PAGENSTECHER. *Repert.* 14, 194 u. 545. — PHILLIPS. *Ann. Phil.* 25, 378. — RAMMELSBERG. *Pogg.* 52, 204 — ROBIQUET. *Ann. Chim.* 81, 317. — H. ROSE. *Pogg.* 17, 324; 28, 481; 47, 323. — SCHRADER. *N. Gehl.* 3, 159. — SOUBEIRAN. *J. Pharm.* 27, 294. — THÉNARD. *Ann. Chim.* 32, 257; auch *A. Tr.* 9, 1, 174. — THOMSON. *Schw.* 17, 396; auch *Ann. Chim.* 93, 138. — TROMMSDORFF. *A. Tr.* 8, 1, 128. — A. VOGEL. *Schw.* 33, 291.

Spiefsglanz, Spiefsglas, Spiefsglanzkönig, Antimonium, Antimoine, Stibium.

Geschichte. Nur einige Verbindungen des Antimons scheinen den Alten bekannt gewesen zu sein, nicht das reine Antimon, dessen Darstellung nebst der von vielen Verbindungen zuerst BASILIUS VALENTINUS gegen das Ende des 15. Jahrhunderts beschrieb. Durch PROUST und vorzüglich BERZELIUS wurden die Oxydationsstufen des Antimons und mehrere andere seiner Verbindungen ausgemittelt.

Vorkommen. Selten gediegen; als Antimonoxyd; als antimonige Säure oder Antimonsäure; als antimonigsaurer Kalk?; besonders häufig als Schwefelantimon *); als Schwefelantimon, mit andern Schwefelmetallen verbunden: im Federerz, Jamesonit, Plagionit, Zinkenit, Boulangerit, Berthierit, Bournonit, Antimonkupferglanz, Fahlerz, Miargyrit, dunkeln Rothgiltigerz, Sprödglaserz, Polybasit; in Verbindung mit einem andern Metalle im Arsenantimon, Antimonnickel und Antimonsilber; mit einem andern Metall und einem Schwefelmetall zugleich im Nickelspiefsglanzerz.

Darstellung. 1. Gepulvertes graues Schwefelantimon, dem etwa, um das Zusammenkleben zu verhindern, $\frac{1}{2}$ Th. Kohlenstaub zugefügt ist, wird bei gelindem Feuer, welches man allmälig verstärkt, jedoch so, dass keine Schmelzung ein-

*) Alles im Handel vorkommende deutsche und französische Schwefelantimon, mit Ausnahme des von Montluçon Dpt. de l'Allier, enthält Arsen, $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{20}$ betragend. Metallisches Antimon, Flores Antimonii, basisch-schwefelsaures Antimonoxyd, Kermes, Sulphur auratum, Vitrum und Crocus Antimonii, Antimonium diaphoreticum ablutum, — alle diese Präparate, aus arsenhaltigem Schwefelantimon dargestellt, enthalten Arsen (das metallische Antimon $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$, der Kermes $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{600}$); nicht der krystallisirte Brechweinstein (wo das Arsen in der Mutterlauge bleibt) und der Pulvis Algaroth. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 18, 217). Die gröfseren Krystalle des Brechweinsteins, die sich vorzüglich in der Mutterlauge bilden, halten ebenfalls Arsen. MARTIUS.

tritt, unter beständigem Umrühren (im Kleinen auf einem Röstscherben, im Grofsen in einem Flammofen) geröstet. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure, und es bleibt ein Gemenge von antimoniger Säure mit wenig Antimonoxyd (nach GEIGER u. REIMANN, *Mag. Pharm.* 17, 136, ungefähr $^1/_6$ betragend) und sehr wenigem unzersetzt gebliebenen Schwefelantimon, die *Calx Antimonii grisea, s. per se*, oder *Cinis Antimonii*, welches mit $^1/_2$ Th. Weinstein oder mit 1 Th. Kohle und $^1/_2$ Pottasche, oder mit, von wässrigem kohlensauren Natron durchdrungenem, Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel bei schwacher Glühhitze geschmolzen, dann in einen erwärmten, mit Talg überzogenen, gelinde zu klopfenden Giefspuckel ausgegossen wird, in welchem sich das Metall zu unterst senkt. Darüber befindet sich eine aus kohlensaurem Alkali, Schwefelantimon-Schwefel-Kalium (oder -Natrium) und Kohle bestehende Schlacke. Die Kohle entzieht dem Antimon und einem Theile des Alkali's den Sauerstoff, und das Kalium oder Natrium nimmt aus dem einen Theile des noch vorhandenen Schwefelantimons Schwefel auf und vereinigt sich dann als Schwefelmetall mit dem andern Theile. — 2. 8 Th. Schwefelantimon werden mit 6 Th. Weinstein in einem Tiegel fast bis zum Glühen erhitzt, worauf man noch 2 bis 3 Th. Salpeter hinzufügt, bis durch denselben die Masse vollständig flüssig gemacht ist. Oder das Gemenge von 8 Th. Schwefelantimon, 6 Weinstein und 3 Salpeter wird nach und nach in einen, im Ofen befindlichen, glühenden Tiegel getragen und kurze Zeit bis zum dünnen Schmelzen erhitzt. Hierauf wird wieder ausgegossen. Man erhält unten Metall, darüber Schwefelantimon-Schwefelkalium, mit Kohle gemengt. Die Kohle des schwarzen Flusses (II, 20) entzieht dem Kali Sauerstoff; das Kalium zersetzt einen Theil des Schwefelantimons, das Metall abscheidend; und das gebildete Schwefelkalium vereinigt sich mit dem unzersetzten Theil des Schwefelantimons. Vielleicht nach folgender Berechnung: $5SbS^3 + 6KO + 6C = 3(2KS, SbS^3) + 2Sb + 6CO$; hiernach würde man blofs $^2/_5$ des im Schwefelantimon enthaltenen Antimons metallisch erhalten, oder von 100 Th. Schwefelantimon 29,15 Metall. Dieses entspricht der Erfahrung, zufolge welcher 100 Th. Schwefelantimon 27 Antimon liefern. Lässt man bei dieser Weise den Salpeter weg, so erhält man dagegen nach LIEBIG von 100 Th. Schwefelantimon 45 Antimon. — 3. 8 Th. Schwefelantimon, mit 1 Th. trocknem kohlensauren Natron und 1 Th. Kohle innig gemengt, im irdenen Tiegel, unter Umrühren mit einem Holzstab, geschmolzen, bis die Masse ruhig fliefst, dann in den Giefspuckel gegossen, liefern 5,7 Th. (71 Proc.) Antimon, durch Schmelzen mit $^1/_8$ seines Gewichts an Salpeter von Eisen und Kupfer zu reinigen. DUFLOS (*Br. Arch.* 36, 277; 38, 158). — Es kommen hierbei auf 1 At. Dreifachschwefelantimon etwas mehr als 3 At. kohlensaures Natron und Kohle, woraus das zur Entziehung sämmtlichen Schwefels nöthige Natrium entwickelt wird. $SbS^3 + 3NaO + 3C = Sb + 3NaS + 3CO$. — Man muss lange schmelzen, wobei die Masse leicht übersteigt und auch Antimon verbrennt; man erhält nur 66 Proc. Antimon, noch alle die Metalle haltend, welche das Schwefelantimon verunreinigten. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 120). — 4. Man erhitzt 177 Th. (1 At.) Schwefelantimon in einem sehr gut bedeckten

Tiegel mit höchstens 82 Th. (3 At.) Eisenfeile oder Eisennägeln bis zum heftigen Glühen und lässt erkalten. $SbS^3 + 3Fe = Sb + 3FeS$. Das Eisen entzieht schon in schwacher Hitze sämmtlichen Schwefel; doch ist starke Hitze nöthig, damit das Schwefeleisen schmelze, und sich das Antimon als eine besondere Schicht unter dasselbe begebe; bei dieser hohen Temperatur kann, wenn der Tiegel nicht gut bedeckt ist, Antimon verbrennen; eine Schicht Kohlenpulver über das Gemenge ist daher dienlich. — Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron oder von Salpeter erleichtert die Schmelzung, indem hierdurch Schwefel-Eisen-Kalium oder -Natrium entsteht, welches leichter, als reines Schwefeleisen, schmelzbar ist. Man fügt z. B. zu 100 Th. Schwefelantimon und 33 Eisen, wenn sie heftig glühen, 22 Salpeter; oder zu 100 Th. Schwefelantimon und 47 Eisen 6 Salpeter; oder man schmelzt sogleich zusammen: 100 Th. Schwefelantimon, 42 Eisen, 10 bis 50 trocknes kohlensaures Kali und 2 bis 5 Kohle; am vortheilhaftesten endlich fand BERTHIER: 100 Th. Schwefelantimon, 55 bis 60 Hammerschlag, 45 kohlensaures Kali und 10 Kohle, wodurch 69 Antimon erhalten werden, nur dass die Masse bedeutend aufschäumt. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 120) gibt dieser Methode den Vorzug; doch liefert auch sie aus bleihaltendem Schwefelantimon ein bleihaltiges Antimon. (*Ann. Pharm.* 22, 62.) — 100 Th. Schwefelantimon, 42 Eisen, 10 trocknes schwefelsaures Natron und 2½ Kohle liefern 60 bis 64 Antimon. LIEBIG (*Handwörterb.*) — Auch liefert die nach (2) erhaltene Schlacke beim Schmelzen mit Eisen noch viel Antimon, indem das Schwefelantimonkalium in Schwefeleisenkalium übergeht.

Das nach (1), (2) und (3) erhaltene Antimon, der *Regulus Antimonii simplex s. vulgaris*, welcher, im Giefspuckel erstarrt, auf der oberen Fläche ein sternförmiges Gefüge zeigt, und desshalb *Regulus Antimonii stellatus* genannt wurde, kann Schwefel, Kalium, Arsen, Blei, Eisen und Kupfer enthalten; das nach (4) bereitete Antimon, *Regulus Antimonii martialis*, viel Eisen, besonders wenn dieses im Ueberschuss angewandt wurde. Schmelzen des gepulverten Antimons mit Schwefelantimon befreit es von Eisen; Schmelzen mit kohlensaurem Kali von Schwefel; Schmelzen mit Salpeter von Schwefel und von Kalium; Schmelzen mit ½ bis 1 Antimonoxyd nach BERZELIUS von Schwefel, Kalium, Arsen und Eisen.

Durch Schmelzen des Schwefelantimons oder der bei (2) erhaltenen Schlacke mit Zinn, Blei, Kupfer, Silber u. s. w. stellte man ehedem noch den *Regulus Antimonii jovialis*, *saturninus*, *venereus*, *lunaris* etc. dar, ein Antimon, welches etwas von diesen Metallen enthalten konnte.

Reinigung. 1. Nach folgender Weise wird das käufliche, so wie das im Kleinen bereitete Antimon von Schwefel, Arsen, Eisen (wenn es nicht zu viel beträgt) und Kupfer völlig befreit, nur nicht von Blei. Man hat daher solches Antimon hierzu anzuwenden, welches kein Blei hält. Man schmelzt 16 Th. grobzerschlagenes Antimon mit 1 Th. grauem Schwefelantimon und 2 Th. trocknem kohlensauren Natron im hessischen Tiegel 1 Stunde lang, unter sorgfältiger Verhütung des Hineinfallens von Kohle, zerschlägt nach dem Erkalten den Tiegel, trennt die Schlacke genau vom Metall, zerstöfst dieses wieder gröblich, schmelzt es mit 1½ Th. trocknem kohlensauren Natron 1 Stunde lang, und so nach dem Erkalten und Entfernen der Schlacke noch einmal mit 1 Th. kohlensaurem Natron. So erhalt man 15 Th. reines Antimon. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 19, 22). Das Schwefelantimon verwandelt die beigemengten Metalle, nur nicht das Blei, in Schwefelmetalle, welche in Verbindung mit Schwefelnatrium in

die Schlacke übergehen. Durch das kohlensaure Natron wird das übrige Arsen als arsensaures Natron entzogen. — Fällt Kohle hinein, so reducirt diese aus dem gebildeten arsensauren Natron Arsen, welches dann wieder das Antimon verunreinigt. LIEBIG. Daher passt auch nicht ein Graphittiegel, durch welchen auch Natrium reducirt wird, welches sich dem Antimon beimischt. ANTHON (*Repert.* 59, 240). — Ist das käufliche Antimon durch Eisen dargestellt, und daher eisenreicher, so muss beim ersten Schmelzen eine gröfsere Menge Schwefelantimon zugefügt werden, in einem dem Eisen ungefähr entsprechenden Verhältnisse (auf 16 Th. Antimon 4 Schwefelantimon und 4 kohlensaures Natron), und der Verlust an Antimon ist hier gröfser. So lange das Eisen nicht entfernt ist, lässt sich auch das Arsen nicht durch kohlensaures Natron entziehen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 22, 58; *Handwörterb.* 1, 416). — vgl. BUCHNER (*Repert.* 58, 267). — 2. Man reducirt gut gewaschenes Algarothpulver durch Alkali und Kohle. Auf diese Weise wird alle Verunreinigung mit schweren Metallen beseitigt. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 127) digerirt 1 Th. feingepulvertes graues Schwefelantimon oder Spiefsglanzglas mit 2 Th. Kochsalz, 3 Vitriolöl und 2 Wasser 8 Stunden lang, kocht 1 Stunde lang, mischt die Flüssigkeit mit so viel Wasser, als ohne bleibende Fällung möglich ist, filtrirt, schlägt durch mehr Wasser das Algarothpulver nieder, wäscht es aus, und schmelzt 100 Th. der getrockneten Verbindung mit 80 Th. trocknem kohlensauren Natron und 20 Kohlenpulver 15 bis 20 Minuten; so erhält er 61 Th. reines Antimon. — 3. Aus, durch wiederholtes Krystallisiren gereinigtem, Brechweinstein lässt sich das reinste Antimon darstellen. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 516; auch *J. pr. Chem.* 18, 449).

Reinigung blofs von Arsen. 1. Man mengt 4 Th. gepulvertes käufliches Antimon mit 5 Th. Salpeter und 2 Th. trocknem kohlensauren Natron (ohne kohlensaures Natron bildet sich unlösliches arsensaures Antimonoxyd), trägt das Gemenge in einen glühenden Tiegel, drückt die nach der, ruhig erfolgenden, Verbrenung bleibende Masse zusammen, erhitzt sie $\frac{1}{2}$ St. stärker, so dass sie breiartig wird, aber nicht schmilzt, und drückt sie dabei zusammen, so oft sie sich durch Gasentwicklung aufgebläht hat. Hierauf nimmt man sie im noch glühenden, weichen Zustande mit der Spatel heraus, kocht sie nach dem Pulvern einige Zeit unter Umrühren mit Wasser, giefst dieses nebst dem feineren Pulver ab, zerdrückt das gröbere mit dem Pistill, und kocht es mit frischem Wasser, mengt dann beide Flüssigkeiten mit ihren Bodensätzen, befreit das Unlösliche durch wiederholtes Subsidiren und Decanthiren und zuletzt durch Auswaschen auf dem Seihzeuge von der alkalischen Flüssigkeit, welche arsensaures Alkali und nur sehr wenig antimonsaures hält. — Das gewaschene saure antimonsaure Kali ist weifs; bei Gehalt an Bleioxyd, welches sich durch Salpetersäure nicht entziehen lässt, gelb. — Man schmelzt es mit der Hälfte Weinstein bei mäfsiger Glühhitze, zerstöfst das erhaltene Kalium-haltende Antimon und bringt es in Wasser, welches unter Entwicklung reinen Wasserstoffgases das Kalium auszieht. WÖHLER (*Pogg.* 27, 628; auch *Ann. Pharm.* 5, 20). Diese Methode ist gut, aber zu kostbar, und wegen des umständlichen Auswaschens des antimonsauren Kali's schwierig im Grofsen auszuführen. Auch bleibt hier sämmtliches Eisen und Kupfer nebst etwas Kalium im Antimon. LIEBIG. — GÖTTLING (*Taschenb.* 1780, 98) entzündete ein Gemenge von 16 Th. Schwefelantimon und 20 Salpeter, wusch die Masse mit heifsem Wasser aus, schmolz das Ungelöste nach dem Trocknen mit 16 Th. Weinstein und erhielt 9 Th. Antimon, welches auch wohl ziemlich frei von Arsen war. — 2. Man schmelzt 1 Th. gepulvertes Antimon, nach (2) dargestellt, rasch mit $\frac{1}{2}$ Th. kohlensaurem Kali und giefst aus; zerstöfst das erhaltene Metall, schmelzt es mit $\frac{1}{4}$ Th. Sal-

peter, giefst aus, zerstöfst das Metall wieder, schmelzt es mit $^1/_3$ Th. Antimonsäurehydrat, giefst aus; schmelzt endlich das Metall nach dem Pulvern mit $^1/_3$ Th. kohlensaurem Kali und giefst wieder aus. Hiermit ist alles Arsen entfernt. Th. Martius (*Kastn. Arch.* 24, 253). — 3. Schmelzt man 32 Th. arsenreiches Antimon mit 4 Th. Salpeter, so hält die Schlacke viel arsensaures Kali; das, 30 Th. betragende Metall, mit 3 Salpeter geschmolzen, liefert noch etwas arsensaures Kali und 27 Th. Metall; dieses wieder mit 2 Salpeter geschmolzen, liefert in der Schlacke fast blofs antimonsaures Kali, und völlig arsenfreies Antimon. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali lässt sich das Arsen viel schwieriger entfernen, als durch Schmelzen mit Salpeter. J. A. Buchner (*Repert.* 44, 246). — 4. Man erhitzt 1 Th. nach (3) bereitetes Antimon mit $1^1/_2$ Th. Vitriolöl in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren so lange, als sich schwefligsaures Gas entwickelt, fügt behutsam nach und nach so viel Wasser hinzu, bis eine grauweifse aufgequollene Masse entstanden ist, mengt diese in einer Schale von Antimon (je nach dem Arsengehalte) mit 0,2 bis 0,4 Th. feingepulvertem Flussspath, und 0,4 bis 0,8 Th. Vitriolöl, erhitzt unter fortwährendem Umrühren, so lange noch Flusssäure nebst Fluorarsen entweicht, mischt den Rückstand allmälig mit Wasser, wascht durch Decanthiren, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, und reducirt das zurückbleibende basisch-schwefelsaure Antimonoxyd durch Schmelzen mit $^1/_2$ Th. Weinstein im bedeckten Tiegel. Bei Anwendung einer Bleischale wird Antimon und Arsen reducirt, und daher kein arsenfreies Antimon erhalten. Duflos (*Kastn. Arch.* 19, 56; Ausz. *Schw.* 60, 353; ferner *Schw.* 62, 501). vgl. Buchner u. Herberger (*Repert.* 38, 381; 44, 246).

Prüfung des Antimons: 1. *Schwefel.* — Das gepulverte Metall, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, entwickelt Hydrothiongas. — 2. *Kalium* oder *Natrium.* — Das Antimon erscheint mehr grau, als weifs, und verliert an der Luft seinen Glanz. Sein Pulver schmeckt alkalisch, röthet feuchtes Curcumapapier, und entwickelt Wasserstoffgas unter Wasser und theilt ihm Alkali mit. — 3. *Arsen.* — Das Antimon verbreitet beim Schmelzen an der Luft Knoblauchgeruch; sein Pulver, mit ungefähr $^1/_4$ Th. Salpeter verpufft, dann mit Wasser behandelt, liefert ein Filtrat, welches arsensaures und antimonsaures Kali enthält. Dasselbe gibt daher, mit Salzsäure übersättigt und schnell mit Hydrothiongas gesättigt, einen gelbrothen Niederschlag von Fünffachschwefelantimon; hierauf schnell filtrirt und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, allmälig einen gelben Niederschlag von Fünffachschwefelarsen. Das Antimon, mit gleichviel Weinstein im bedeckten Tiegel geglüht, liefert eine Legirung von Kalium, Arsen und Antimon, welche gepulvert in Wasser Arsenwasserstoffgas entwickelt, durch den Absatz von braunem Arsen beim Verbrennen erkennbar. — 4. *Blei.* — Das gepulverte Metall, mit Salpetersäure fast bis zur Trockne eingekocht, dann mit Wasser behandelt, liefert ein Filtrat, welches salpetersaures Bleioxyd hält, und daher durch Schwefelsäure gefällt wird. — Bei grofsem Bleigehalt setzt die Lösung des Antimons in Salpetersalzsäure beim Erkalten Nadeln von Chlorblei ab. — Hält das Antimon neben dem Blei Schwefel, so bleibt das Blei bei der Behandlung mit Salpetersäure als schwefelsaures Bleioxyd ungelöst. Löst man aus dem Rückstande das Antimonoxyd durch warmes Hydrothion-Ammoniak auf, so bleibt schwarzes Schwefelblei, und, bei Gegenwart von Eisen, auch schwarzes Schwefeleisen. Liebig. — 5. *Eisen.* — Das gepulverte Metall, mit der 3fachen Menge Salpeter verpufft, und mit kochendem Wasser gewaschen, lässt einen gelblichen Rückstand, aus welchem kochende verdünnte Salzsäure Eisenoxyd zieht, durch schwefelblausaures Kali u. s. w. zu erkennen. — 6. *Kupfer.* — Hat man nach dem bei der Verunreinigung mit Blei angegebenen Verfahren dieses aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelsäure gefällt, so bleibt Kupferoxyd gelöst, durch Hydrothion, Cyaneisenkalium, Ammoniak oder blankes Eisen zu erkennen.

Reines Antimon schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle zu einer glänzenden Kugel, welche völlig mit geruchlosen Dämpfen verbrennt, und sich beim Erkalten mit schönen weifsen Nadeln von Antimonoxyd bedeckt; unreines stöfst, besonders im Anfang, Knoblauchgeruch aus, überzieht sich mit einer Schlacke von Schwefeleisen, zeigt eine matte Oberfläche, hört auf zu brennen, sobald die Löthrohrflamme nicht mehr einwirkt, und gibt ein gelbes Oxyd. LIEBIG. — Reines Antimon muss nach dem Schmelzen vor dem Löthrohr zu einer glatten, silberglänzenden Kugel erstarren. CAPITAINE. — Die Auflösung des Antimons in Salpetersalzsäure muss einen gelbrothen Niederschlag mit Hydrothion-Ammoniak geben, in einem Ueberschusse desselben völlig löslich. Bleibt hierbei ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefel-Blei, -Eisen oder -Kupfer. H. ROSE.

Eigenschaften. Xsystem 3 u. 3gliedrig. Grundform: Spitzes Rhomboeder *Fig.* 151; $r^5 : r^5 = 87° 39'$; aufserdem stumpfes Rhomboeder, *Fig.* 141, dessen Axe die halbe Länge von der des spitzen hat, und bei welchem nach MOHS $r^5 : r^5 = 117° 15'$ ist. BREITHAUPT (*Schw.* 52, 169). Lässt man geschmolzenes Antimon theilweise erstarren und giefst das noch Flüssige ab, so erhält man kleine spitze Rhomboeder, dem Würfel genähert, *Fig.* 151, $r^5 : r^5 = 87° 28'$, mit einem sehr deutlichen Blätterdurchgang parallel nach p (*Fig.* 152) und 3 minder glänzenden, welche die Scheitelkanten wegnehmen, und daher zum stumpfen Rhomboeder führen (z. B. den Abstumpfungsflächen bei *Fig.* 145 entsprechend). Winkel zwischen dem Hauptblätterdurchgang nach p und einem der 3 andern = 142° 5'. MARX (*Schw.* 59, 211). — Auch H. ROSE (*Pogg.* 15, 454) und ELSNER (*J. pr. Chem.* 20, 71) erhielten deutliche Rhomboeder. — HAUY glaubte früher im Antimon die 4 Blätterdurchgänge des regelmäfsigen Oktaeders und die 6 des Rhombendodekaeders erkannt zu haben. — Spec. Gew. 6,7006 KARSTEN, 6,702 BRISSON, 6,712 HATCHETT, 6,715 bei 16° MARCHAND u. SCHEERER, 6,723 BÖCKMANN, 6,860 BERGMAN. Feilt man aus reinem Antimon von 6,715 spec. Gew. einen Cylinder, welcher genau in einen Diamantmörser passt, und setzt es darin einem Drucke von 150000 Pfund aus, so wird es zu Pulver zermalmt, welches wieder zu einem ganz festen Stück zusammenklebt, und jetzt 6,714 spec. Gew. zeigt. Eben so gibt käufliches Antimon von 6,696 spec. Gew. nach dem Zermalmen und Zusammenpressen im Diamantmörser ein Stück von 6,693 spec. Gew. Also hat das Antimon im krystallisirten und im zusammengepressten Zustande dasselbe spec. Gewicht. MARCHAND u. TH. SCHEERER (*J. pr. Chem.* 27, 207). Nicht sehr hart; sehr spröde und leicht zu pulvern. — Zinnweifs, lebhaft glänzend. Schmilzt nach DALTON bei 432°, nach GUYTON-MORVEAU bei 513° C. Es schmilzt um so leichter, je reiner es ist. CAPITAINE. Beim Erstarren dehnt es sich nicht aus. MARX (*Schw.* 58, 464). — Verdampft bei abgehaltenem Luftzutritt nur in sehr hoher Temperatur, bei Luftwechsel in niedrigerer. Das mit einem Flusse bedeckte Antimon verliert in der heftigsten Weifsglühhitze nicht $^1/_{1000}$; aber in einem Strome von Wasserstoffgas lässt es sich in der Weifsglühhitze destilliren. LIEBIG (*Handwörterb.*).

Verbindungen des Antimons.

Antimon und Sauerstoff.

A. *Antimonsuboxyd.* SbO?

1. An feuchter Luft überzieht sich das Antimon mit einer dünnen Schicht von Suboxyd und wird dadurch matt

und dunkler grau. — 2. Dient eine Antimonstange als positive Elektrode bei der Zersetzung des Wassers, so bedeckt sie sich mit einer bleigrauen, nach dem Trocknen schwarzgrauen Haut. — Um das Suboxyd reichlicher zu erhalten, bringt man in Wasser Antimonpulver, setzt dieses mittelst eines Platindrathes mit dem + Pole der Säule in Verbindung, und trennt von Zeit zu Zeit das sich bildende blaugraue flockige Pulver durch Schlämmen vom übrigen Antimon. — Nach dem Trocknen ist das Suboxyd schwarzgrau, und nimmt durch den Polirstahl keinen Metallglanz an. — Es zerfällt, mit Salzsäure behandelt, in sich auflösendes Oxyd und in zurückbleibendes Metall. Berzelius. — Wird von Proust als ein Gemenge von Metall und Oxyd angesehen.

B. *Antimonoxyd.* SbO^3.

Protoxyde d'Antimoine. — Findet sich als *Weifsspiefsglanzerz* oder *Antimonblüthe.*

Bildung. 1. Antimon, an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt mit lebhafter, bläulichweifser Flamme, in mäfsiger Glühhitze mit röthlichem Lichte, zu Antimonoxyd, welches sich an kältere Körper als *Spiefsglanzblumen, Flores Antimonii argentei, Nix Stibii* anlegt. Stark glühendes Antimon, auf den Boden geschüttet, zertheilt sich in kleine Tropfen, welche zu verbrennen fortfahren. Antimon, auf einer Kohle vor dem Löthrohre bis zum heftigen Glühen erhitzt, bedeckt sich beim ruhigen Erkalten mit glänzenden Nadeln von Antimonoxyd. — Hält das Antimon nur eine Spur Arsen, so verbrennt es unter Verbreitung von Knoblauchgeruch; ist es rein, so zeigt es nach Liebig und Capitaine keinen Geruch, nach Pfaff, Wöhler und Martius einen vom Knoblauchgeruch ganz verschiedenen, eigenthümlichen, welchen Martius mit dem des Scheidewassers vergleicht. — 2. Wasserdampf, über Antimon geleitet, wird erst bei starker Glühhitze in Wasserstoffgas und krystallisirtes Oxyd zersetzt. Berzelius, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 362). — Durch Kochen von Antimon mit concentrirter Salzsäure vermochte ich kein Wasserstoffgas zu entwickeln. — 3. In erhitztem Vitriolöl verwandelt sich das Antimon unter Entwicklung schwefliger Säure in schwefelsaures Antimonoxyd. — 4. Durch Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickoxydgas theils in basisch-salpetersaures Antimonoxyd, theils in antimonige oder Antimon-Säure verwandelt. — Salpetersäure, völlig frei von salpetriger, greift bei 20° das Antimon bei keiner Concentration an; nur die stärkste Säure ein wenig, aber ohne Aufbrausen. Auch Salpetersalzsäure wirkt nicht ein, wenn sie so verdünnt und kühl ist, dass sich die Säuren nicht zersetzen; einige Tropfen salpetrige Säure hierzu leiten die Verbindung ein, die sich dann fortpflanzt, während durchgeleitetes Chlorgas hierzu nichts beiträgt. Millon. — Je kälter und verdünnter die Salpetersäure, desto mehr salpetersaures Antimonoxyd, und desto weniger antimonige Säure bildet sich; aber dem basisch-salpetersauren Antimonoxyd bleibt dann viel Metall beigemengt, welches beim Auflösen in Salzsäure zurückbleibt. Dass antimonige Säure (antimonsaures Antimonoxyd) und nicht Antimonsäure bei der stärkern Einwirkung der Salpetersäure gebildet

wird, ergibt sich aus Folgendem: Mengt man zu reinem Antimonoxyd Antimonsäure, so erhält man beim Kochen mit Weinstein und Wasser eine trübe Lösung; dagegen gibt beigemengte antimonige Säure eine klare, welche zuerst Krystalle von Brechweinstein liefert, dann einen gummiartigen Rückstand lässt. Auf letztere Weise verhält sich das aus Antimon durch Salpetersäure erzeugte Pulver. H. Rose (*Pogg.* 53, 161). — 5. Beim Schmelzen von Antimon mit Bleioxyd entsteht Antimonoxyd und Blei. Liebig. — 6. Antimonige und Antimon-Säure verwandeln sich beim Glühen mit Antimon oder Schwefelantimon in Oxyd.

Darstellung. 1. Man verbrennt Antimon in einem schiefliegenden, der Luft dargebotenen Tiegel, und leitet die davon aufsteigenden Dämpfe durch irdene oder weite gläserne Röhren, in welchen sich die Spiefsglanzblumen absetzen. — Als Glasröhren dienen abgesprengte Hälse von Retorten oder Vorlagen. — Wird das Antimon in einem weiten, schiefliegenden, lose bedeckten Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, so bedarf man nicht dieser Röhrenleitung; das Oxyd sublimirt sich im kälteren Theile des Tiegels selbst in glänzenden Nadeln, die man von Zeit zu Zeit herausnimmt. 8 Th. Metall liefern so über 9 Th. Oxyd. Liebig. — Das durch Verbrennen erhaltene Oxyd hält jedoch antimonige Säure beigemengt, welche es strengflüssig macht. H. Rose. — 2. Man digerirt Antimonoxyd-Chlorantimon mit wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, und wascht es gut aus. Auf 20 Th. Algarothpulver 1 Th. kohlensaures Natron. — So erhält man reines Oxyd, frei von einer höheren Oxydationsstufe. H. Rose. — 3. Eben so lässt sich das durch Einkochen von Antimonpulver mit Vitriolöl bis zur Trockne erhaltene schwefelsaure Antimonoxyd behandeln. — Durch blofses Auskochen mit Wasser wird die Säure minder vollständig entzogen; doch kann man zuerst den gröfseren Theil durch Wasser ausziehen, so dass dann weniger Alkali nöthig ist. — 4. Man kocht gepulvertes Antimon mit mäfsig starker Salpetersäure, bis es in ein weifses Pulver verwandelt ist, und befreit dieses durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der Salpetersäure. — Das weifse Pulver ist ein Gemenge von basisch-salpetersaurem Antimonoxyd bald mit Antimon, bald mit antimoniger Säure, bald mit beiden zugleich (II, 747, unten). Es lässt sich keine Temperatur und Concentration der Salpetersäure treffen, bei welcher alles Antimon in Oxyd und nicht auch in antimonige Säure verwandelt würde. Bei mäfsiger Wärme wird über $\frac{1}{3}$, beim Kochen $\frac{2}{3}$ des Antimons zu antimoniger Säure. Aber 1 Th. gepulvertes Antimon, mit 2 Th. Salpetersalzsäure und 4 Th. Wasser digerirt, gibt nach dem Auswaschen 96,6 Proc. Antimonoxyd. Brandes (*N. Br. Arch.* 21, 156). — 5. Man trägt in einen glühenden Tiegel ein Gemenge von 74 Th. Antimon, 39 Salpeter und 34 zweifach-schwefelsaurem Kali rasch nach einander ein, erhält den bedeckten Tiegel einige Zeit im Glühen, und kocht die Masse, in welcher sich Nadeln von Antimonoxyd zeigen, erst mit reinem, dann mit Schwefelsäure-haltendem, dann wieder mit reinem Wasser aus. Etwa vorhandenes Arsen geht ins erste Waschwasser, aber Eisen bleibt im Oxyde. Preuss (*Ann. Pharm.* 31, 197). — 6. Man röstet Schwefelantimon vollständig, und schmelzt die so gebildete antimonige Säure mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ Schwefelantimon zusammen.

Berzelius. — Bei etwas zu viel Schwefelantimon entsteht Antimonoxyd-Schwefelantimon (Spiefsglanzglas, s. u.); bei etwas zu wenig bleibt antimonige Säure unzersetzt, welche das Glas trübe macht; bei richtig getroffenem Verhältnisse ist es farblos und durchsichtig.

Hält das nach einer dieser Weisen dargestellte Antimonoxyd eine höhere Oxydationsstufe beigemengt, so entwickelt es beim Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon in einer Röhre, durch welche man Wasserstoffgas [oder kohlensaures Gas] leitet, schwefligsaures Gas. H. Rose. Auch lässt es beim Auflösen in mäfsig starker Salzsäure oder in einer heifsen Lösung von Weinstein einen Rückstand.

Eigenschaften. Dimorph. a. Xsystem des natürlichen 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 65. u' : u = 136° 58'; i : i = 70° 32'; spaltbar nach u. Spec. Gew. 5,56 Mohs; Härte die des Steinsalzes. Farblos, durchscheinend, demantglänzend, auf der t-Fläche perlglänzend. — Auch nach (1) erhält man das Antimonoxyd in stark glänzenden Nadeln von derselben Form, deren spec. Gew. nach Boullay 5,778 beträgt. — b. Bisweilen jedoch sublimirt sich das Antimonoxyd, statt in Nadeln, in regelmäfsigen Oktaedern. Bonsdorff u. Mitscherlich (*Pogg.* 15, 453); Wöhler, H. Rose (*Pogg.* 26, 180). Erhitzt man einige Lothe Antimon bis zum Verbrennen, und lässt es langsam erkalten, so erhält man Nadeln, auf welchen die Oktaeder sitzen. Berzelius. [Hiernach scheint das sich bei niedrigerer Temperatur sublimirende Antimon die Oktaedergestalt anzunehmen.] Diese Oktaeder lassen sich nach Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 19, 455; auch *Ann. Chim. Phys.* 73, 394) auch auf nassem Wege erhalten. Aus der Lösung des Antimonoxyds in kochendem Natron schiefsen beim Erkalten in verschlossenen Gefäfsen Oktaeder an. Die Lösung des Brechweinsteins, durch Ammoniak, Natron oder Kali (welches letztere nicht überschüssig sein darf), oder durch kohlensaure Alkalien zersetzt, liefert nach einiger Zeit mikroskopische Oktaeder. Der flockige Niederschlag, welchen reines oder kohlensaures Alkali in saurem salzsauren Antimonoxyd hervorbringt, verwandelt sich theils beim Waschen, theils beim Trocknen in kleine Oktaeder; fügt man dagegen zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron das kochende saure salzsaure Antimonoxyd, so scheidet sich das Oxyd in Säulen ab. Mitscherlich. — Alles Antimonoxyd wird beim jedesmaligen Erhitzen gelb, schmilzt schon in schwacher Glühhitze zu einer gelblichen oder graulichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weifsen, asbestartigen, seidenglänzenden Masse gesteht; verflüchtigt sich bei höherer Temperatur, schon in einer Glasröhre, sobald die Luft abgehalten ist, und sublimirt sich in Nadeln. — Zeigt brechenerregende Wirkung.

			Berzelius.	J. Davy.	Proust.
Sb	129	84,31	84,319	85	81,5
3 O	24	15,69	15,681	15	18,5
SbO^3	153	100,00	100,000	100	100,0

(Sb^2O^3 = 2 . 806,45 + 3 . 100 = 1912,9. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch Kalium beim schwachen Erhitzen unter Feuerentwicklung zu Metall. Durch Kohle zu Metall, schon vor dem Löthrohre auf der Kohle, viel leichter, als antimonige und Antimon-Säure, unter grünlicher Färbung

der Flamme. BERZELIUS. Durch Kohlenoxydgas in der Glühhitze zu Metall, GM. — eben so durch Wasserstoffgas, LIEBIG; durch schmelzendes Cyankalium zu Metall und cyansaurem Kali, LIEBIG. Durch Schmelzen mit wenig Schwefel, unter Entwicklung schwefliger Säure, zu Spiefsglanzglas, mit mehr zu Schwefelantimon. PROUST. $2SbO^3 + 9S = 2SbS^3 + 3SO^2$. Wird durch Zweifach-Hydrothion-Ammoniak erst in gelben Safran, dann in braunrothen Kermes verwandelt, wovon sich ein Theil löst. BERZELIUS. — Bildet beim Kochen mit Schwefel und Natronlauge Fünffach-Schwefelantimonnatrium und antimonsaures Natron. MITSCHERLICH. — Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Antimon. PROUST.

Verbindungen. a. Das Antimonoxyd scheint kein Hydrat zu bilden, ist aber nach BERZELIUS ein wenig in Wasser löslich. Es löst sich ein wenig in Wasser, besonders in kochendem, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. Die Lösung wird durch Hydrothion gelb gefärbt, und gibt sowohl bei längerem Stehen, als auch sogleich beim Kochen oder bei Zusatz von Salzsäure einen pomeranzengelben Niederschlag. Ammoniak entfärbt die mit Hydrothion versetzte Flüssigkeit. CAPITAINE.

b. Mit Säuren zu *Antimonoxydsalzen.* Man erhält sie durch Zusammenbringen der Säure entweder mit dem Metalle oder mit reinem Antimonoxyd, oder mit einem Körper, der Antimonoxyd enthält, wie Spiefsglanzglas oder Spiefsglanzsafran. Sie sind farblos oder gelblich, haben einen schwach metallischen Geschmack und zeigen starke emetische Wirkungen. Sie verlieren in der Gluhhitze ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Sie liefern auf der Kohle vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron metallisches Antimon. Aus ihrer Lösung in Wasser oder Säuren, z. B. aus saurem salzsauren Antimonoxyd, fällen Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen und Kobalt alles Antimon als schwarzes Metallpulver; Wismuth und Kupfer fällen es unvollständig. FISCHER (*Pogg.* 8, 499; 9, 264; *N. Br. Arch.* 11, 120). Das gefällte Antimon entzündet sich beim Trocknen an der Luft schon in gelinder Wärme. LIEBIG. Das Kupfer erhält in saurem salzsauren Antimonoxyd bis zu 200000facher Verdünnung einen metallischen violetten Ueberzug; in Brechweinsteinlösung erst bei Zusatz von wenig Salzsäure. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 247). — Hydrothion fällt aus den Salzen auch bei grofsem Säureüberschuss gelbrothes Dreifachschwefelantimon. — Nach PFAFF bis zu 20000facher Verdünnung. — 1 Th. Brechweinstein, in 10000 Th. Wasser und 5000 Salzsäure gelöst, gibt mit Hydrothion schwache Trübung; bei 15000 Th. Wasser und 7500 Salzsäure noch gelbe Färbung, bei 30000 Wasser und 15000 Säure nichts mehr. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Hydrothionalkalien liefern denselben gelbrothen Niederschlag; ihr Ueberschuss löst ihn wieder auf, besonders beim Erwärmen, oder wenn ihm hydrothioniges Alkali beigemischt ist, oder wenn man feinvertheilten Schwefel zufügt. H. ROSE. — Die verdünnten Antimonoxydsalze geben mit unterschwefligsaurem Natron bei Zusatz von etwas Salzsäure einen gelben Nieder-

schlag, der allmälig fast zinnoberroth (zu Kermes) wird. Himly. — Die Affinität des Oxyds zu den Säuren ist nur gering; die neutralen Verbindungen werden haufig, wenn sie nicht mit Weinsaure versetzt sind, durch einen Ueberschuss von Wasser in verdünnte Säure, die wenig Antimonoxyd gelöst enthält, und in ein basisches, zu Boden fallendes Salz zersetzt. Dadurch, dass die Säure mit Wasser übersättigt wird, scheint deren Affinität gegen das Antimonoxyd abzunehmen; dieses fällt daher um so vollständiger nieder, je gröfser die Wassermenge, nimmt aber einen kleineu Antheil Säure mit sich; da das so gebildete basische Salz meistens ein wenig in Wasser löslich ist, so nimmt der Niederschlag bei zu grofsem Ueberschuss von Wasser wieder ab. — Ammoniak fallt das Oxyd vollständig in voluminosen, weifsen Flocken, die nach einiger Zeit dichter werden, und sich in überschüssigem Ammoniak nicht lösen. — Kali erzeugt dieselben Flocken, welche bei geringerem Kaliüberschuss Krystallkörner von Antimonoxydkali an die Wandungen absetzen und bei gröfserem Ueberschuss sich lösen. — Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron, auch 2fach-saures, fallt unter Kohlensäureentwicklung das Oxyd vollständig in voluminosen Flocken, die allmalig dichter werden, und sich nur in überschüssigem kohlensauren Kali ein wenig lösen. H. Rose. — Auch kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk und kohlensaure Bittererde fallen das Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Demarçay. — Phosphorsaures Natron erzeugt weifse Flocken, doch bleibt Oxyd gelöst. H. Rose. — Kleesäure gibt einen starken voluminosen Niederschlag; nach längerem Stehen zeigt sich alles Oxyd gefällt; bei Ueberschuss von Kleesäure erscheint der Niederschlag erst nach einiger Zeit, aber nach längerer Zeit ist die Fallung ebenfalls vollständig. H. Rose. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt einen weifsen, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. Galläpfelaufguss gibt einen gelbweifsen. Anderthalb-Cyaneisenkalium fällt die Antimonoxydsalze nicht. — Alle nicht in Wasser lösliche Antimonoxydsalze lösen sich in Salzsäure und geben dann dieselben Reactionen.

c. Mit Alkalien. — d. Mit Schwefelantimon.

C. *Antimonige Säure.* SbO^4.

Acide antimonieux, Deutoxyde d'Antimoine.

Bildung. 1. Beim längeren Erhitzen des Antimons und Schwefelantimons an der Luft; beim Erhitzen des Antimonoxyds an der Luft, welches, wenn es zart vertheilt ist, nach Berzelius wie Zunder fortbrennt, bis es zu antimoniger Säure geworden ist. Berzelius. — 2. Antimon, mit schwefelsaurem Kali geschmolzen, liefert antimonigsaures Kali, Schwefelantimon und Schwefelkalium. Liebig. — 3. Durch Glühen der Antimonsäure. Berzelius.

Darstellung. 1. Man röstet Schwefelantimon möglichst vollständig. *Spiefsglanzasche.* — 2. Man glüht Antimonsäure oder salpetersaures Antimonoxyd.

Eigenschaften. Weifses Pulver, welches sich beim jedesmaligen Erhitzen gelb färbt, in der Löthrohrflamme lebhaft leuchtet, aber nicht schmilzt, und nur in der innern *Flamme* langsam abnimmt, übrigens feuerbeständig ist. BERZELIUS. Spec. Gew. 6,6952 KARSTEN. Röthet Lackmuspapier beim Befeuchten. H. ROSE.

			BERZELIUS früher	BERZELIUS später	THOMSON.	THÉNARD.	PROUST
Sb	129	80,12	78,2	80,127	80,84	80	77
4O	32	19,88	21,8	19,873	19,16	20	23
SbO^4	161	100,00	100,0	100,000	100,00	100	100

Oder:

SbO^3	153	47,52
SbO^5	169	52,48
SbO^3,SbO^5	322	100,00

(Sb^2O^4 = 2 . 806,45 + 4 . 100 = 2012,9. BERZELIUS.)

Kann auch betrachtet werden als antimonsaures Antimonoxyd = SbO^3, SbO^5. Schmelzt man antimonige Säure mit überschüssigem kohlensauren Natron, so zieht kochendes Wasser, in grofser Menge einwirkend, vorzüglich Antimonoxyd-Natron mit wenig antimonsaurem Natron aus, und lässt antimonsaures Natron mit wenig Antimonoxyd-Natron ungelöst. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 457).

Zersetzungen. Durch Kalium oder Natrium bei schwacher Erhitzung unter Feuerentwicklung zu Metall. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Durch Glühen mit Kohle zu Metall. Auf der Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs erfolgt die Reduction sehr schwierig; das gebildete Antimon verdampft und beschlägt die Kohle im Umkreis mit frischgebildetem Oxyd; nur bei Zusatz von kohlensaurem Natron lassen sich Metallkugeln erhalten. BERZELIUS. — Durch Cyankalium in schwacher Rothglühhitze zu Antimon und cyansaurem Kali. LIEBIG. — Mit Antimon fein gemengt, bildet die antimonige Säure in der Glühhitze Antimonoxyd. PROUST. $3SbO^4 + Sb = 4SbO^3$. — Mit Iodkalium erzeugt sie bei gelindem Erhitzen unter Entwicklung von Iod Antimonoxydkali. CAPITAINE. — Wenig Schwefel, damit erhitzt, erzeugt schweflige Säure und Spiefsglanzglas; mehr Schwefel schweflige Säure und Schwefelantimon. PROUST. $SbO^4 + 5S = SbS^3 + 2SO^2$. — Beim Schmelzen mit wenig Schwefelantimon liefert sie unter Entwicklung von schwefliger Säure Antimonoxyd, mit mehr Antimonoxyd - Schwefelantimon. $9SbO^4 + SbS^3 = 10SbO^3 + 3SO^2$. — Die Säure verändert sich nicht in kaltem Zweifach-Hydrothionkali; in kochendem löst sie sich, unter Entwicklung von Hydrothion, und Säuren fällen aus dieser Lösung Vierfachschwefelantimon. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Hydrat der antimonigen Säure.* — Durch Zersetzung des in Wasser gelösten antimonigsauren Kalis oder Natrons mittelst einer Säure. — Weiße, in Wasser unauflösliche Flocken, auch nach dem längsten Auswaschen mit Wasser Lackmuspapier röthend. Gibt beim Erhitzen 5,26 Proc. säurefreies Wasser. Berzelius.

			Berzelius.
SbO^4	161	94,71	94,74
HO	9	5,29	5,26
HO,SbO^4	170	100,00	100,00

β. *Wässrige antimonige Säure.* — Die Säure löst sich in kochendem Wasser etwas leichter, als das Antimonoxyd; Hydrothion ertheilt der Lösung eine gelbe, bei Zusatz von Ammoniak verschwindende Färbung. Capitaine.

b. In wenigen Säuren ein wenig löslich; Hydrothion fällt diese Lösungen pomeranzengelb.

c. Sie bildet mit den salzfähigen Basen die *antimonigsauren Salze.* Sie treibt beim Glühen mit kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Die antimonigsauren Alkalien sind farblos; sie werden durch Salpetersäure und andere Säuren zersetzt, welche die Basis ausziehen und die antimonige Säure zurücklassen. Diese löst sich nicht merklich in der überschüssig zugesetzten Säure; der Niederschlag färbt sich mit Hydrothion pomeranzengelb und setzt, mit Eisen und mit Salzsäure digerirt, Antimon als ein schwarzes Pulver ab. Einige antimonigsaure Salze zeigen bei einer höheren Temperatur ein Erglimmen (I, 102), nach welchem sie kaum noch durch Säuren zersetzbar sind. Berzelius. Die antimonigsauren Alkalien zeigen dieses Erglimmen nicht, und sind auch nach dem Glühen durch Salpetersäure zersetzbar. — Betrachtet man die antimonige Säure als antimonsaures Antimonoxyd, so sind ihre Salze Gemische aus antimonsaurem Salz und einer Verbindung von Antimonoxyd mit derselben Basis.

D. *Antimonsäure.* SbO^5.

Acide antimonique, Tritoxyde d'Antimoine. Der *Spiefsglanzocher* scheint theils gewässerte antimonige, theils gewässerte Antimon-Säure zu sein.

Bildung. 1. Beim Erhitzen des Metalls oder der niedern Oxyde mit Salpetersäure. Nach Bourson (*Ann. Chim. Phys.* 70, 110; auch *J. pr. Chem.* 17, 238) wird das fein vertheilte Antimon, wie es durch Fällung mit Zink erhalten wird, mit kalter oder warmer, verdünnter oder concentrirter Salpetersäure behandelt, völlig in Antimonsäure verwandelt, welche nach dem Auswaschen beim Glühen Sauerstoffgas ohne alle salpetrige Säure entwickelt. Nach H. Rose wird dieses fein vertheilte Antimon von der Salpetersäure zwar lebhafter angegriffen, geht aber nur einem Theil nach in Antimonsäure über, selbst beim Kochen, und das zugleich entstehende salpetersaure Antimonoxyd lässt sich nur bei wiederholtem Abdampfen zur Trockne mit frischer Salpeter-

säure völlig in Antimonsäure umwandeln. — 2. Beim Verpuffen des Antimons mit Salpeter. — 3. Beim Erhitzen desselben mit rothem Quecksilberoxyd.

Darstellung. 1. Man dampft die Auflösung von Antimon in Salpetersalzsäure zur Trockne ab, versetzt den Rückstand mit concentrirter Salpetersäure und erhitzt bis zum Verdampfen aller Salpetersäure, aber nicht bis zum Glühen. Berzelius. — Durch Versetzen des Butyrum Antimonii mit starker Salpetersäure, Abdampfen und wiederholtes Abdestilliren von Salpetersäure stellte man sonst das *Bezoardicum minerale* dar. — 2. Man kocht Salpetersäure mit gepulvertem Antimon ein, und erhitzt den aus Antimonsäurehydrat und basisch-salpetersaurem Antimonoxyd bestehenden Rückstand nicht bis zum Glühen. Berzelius. — 3. Antimonpulver wird mit rothem Quecksilberoxyd so lange erhitzt, bis das zuerst unter Entzündung entstandene grüne antimonsaure Quecksilberoxyd in gelbe Antimonsäure verwandelt ist. Berzelius. — 4. Man erhitzt das Antimonsäurehydrat nicht ganz bis zum Glühen. Berzelius.

Eigenschaften. Blass citronengelb, beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkler färbend. Geschmacklos. Berzelius. Röthet das feuchte Lackmuspapier. H. Rose. Spec. Gew. 6,525. Boullay.

			Berzelius.				
			früher.	*später.*	Proust.	Thénard.	Thomson.
Sb	129	76,33	72,9	76,34	77	68	73,33
5 O	40	23,67	27,1	23,66	23	32	26,67
SbO^5	169	100,00	100,0	100,00	100	100	100,00

(Sb^2O^5 = 2 . 806,45 + 5 . 100 = 2112,9. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch Glühhitze in Sauerstoffgas und antimonige Säure. Berzelius. — Beim Erhitzen mit wenig Schwefel liefert sie schweflige Säure und Antimonoxyd, mit mehr schweflige Säure und Schwefelantimon. $SbO^5 + S = SbO^3 + SO^2$; und: $2 SbO^5 + 11 S = 2 SbS^3 + 5 SO^2$. Auch beim Glühen mit Schwefel-Blei, -Kupfer oder -Silber wird sie unter Entwicklung schwefliger Säure in Antimonoxyd verwandelt. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 241). Ihr Verhalten gegen Zweifach-Hydrothion-Alkalien ist dem der antimonigen Säure entsprechend. Berzelius.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Antimonsäurehydrat.* — *Materia perlata Kerkringii, Magisterium Antimonii diaphoretici, Sulphur fixatum Stibii.* — 1. Man trägt ein Gemenge von 1 Antimon (oder Schwefelantimon) und 4 Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel, erhitzt nach beendigtem Verpuffen stärker, kocht die gepulverte Masse mit Wasser aus, versetzt das Filtrat, welches antimonsaures Kali hält, mit überschüssiger Salpetersäure, und wäscht das gefällte Hydrat auf einem Filter aus. Berzelius. Auch das beim Auskochen mit

Wasser zurückbleibende 2fach-antimonsaure Kali lässt sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Waschen mit Wasser in Antimonsäurehydrat verwandeln. — 2. Man zersetzt Fünffach-Chlorantimon durch Wasser und wäscht das gefällte Hydrat mit Wasser aus. Nachdem die salzsaure Flüssigkeit fortgespült ist, so vertheilt sich das Hydrat so fein im Aussüfswasser, dass es mit demselben durchs Filter geht und es opalisirend macht.

Zartes, weifses Pulver, Lackmus röthend, in Wasser unauflöslich; entwickelt sein Wasser noch unter der Glühhitze. Berzelius.

			Berzelius.
SbO^5	169	94,94	94,91
HO	9	5,06	5,09
HO,SbO^5	178	100,00	100,00

β. *Wässrige Antimonsäure.* — Das Hydrat löst sich ein wenig in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche sich gegen Hydrothion gleich der wässrigen antimonigen Säure verhält. Capitaine.

b. In Salzsäure und Weinsäure ein wenig löslich.

c. Mit den salzfähigen Grundlagen bildet sie die *antimonsauren Salze.* Sie treibt aus glühenden kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus; nicht aus der kochenden wässrigen Lösung. — Man kennt durch Berzelius Verbindungen von 1 At. Basis mit 1 und mit 2 At. Antimonsäure; aufserdem gibt es nach Fremy (*Compt rend.* 16, 187) auch Salze, welche auf 1 At. Säure 1½ und 2 At. Basis halten, und durch Glühen von einfach-antimonsaurem Alkali mit überschüssigem Alkali erhalten werden. Die antimonsauren Alkalien und Erden sind ungefärbt. Nur die Verbindungen der löslicheren Alkalien sind in Wasser löslich. — Die antimonsauren Salze werden schon durch schwache Säuren zersetzt. Stärkere Säuren, wie Schwefel- oder Salpeter-Säure, scheiden hierbei Antimonsäurehydrat ab; Kohlensäure fällt aus einfach-antimonsaurem Alkali zweifachsaures Salz. Das hierbei gefällte Antimonsäurehydrat löst sich nur in überschüssiger Salzsäure oder Weinsäure in der Wärme, nicht in den übrigen Säuren wieder auf; es gibt, mit Salzsäure und Eisen digerirt, einen dunklen, leicht schmelzbaren Niederschlag von metallischem Antimon, und es färbt sich mit Hydrothion pomeranzengelb. — Concentrirte Salzsäure löst die meisten antimonsauren Salze vollständig. Aus der Lösung fällt Zink das Antimon als schwarzes Pulver; Hydrothion gibt (wenn die Basis nicht ebenfalls mit besonderer Farbe fällbar ist) einen pomeranzengelben Niederschlag, der sich in Hydrothion-Ammoniak leicht löst. Aus den Verbindungen der Antimonsäure mit schweren Metalloxyden zieht Zweifach-Hydrothionammoniak die Antimonsäure aus, und aus dem Filtrat lässt sich durch Säuren Fünffach-Schwefelantimon fällen. Manche, besonders das Zink-, Kobalt- und Kupfer-Salz, zeigen, nachdem sich alles Wasser entwickelt hat, in der Glühhitze, ohne weitern Gewichtsverlust, ein Erglimmen, und sind dann viel blasser

gefärbt, und nur schwierig oder gar nicht mehr durch Säuren zersetzbar. BERZELIUS.

Antimon und Wasserstoff.

A. *Wasserstoff-Antimon?* — Führt Antimon die negative Elektricität der Volta'schen Säule in das Wasser über, so bildet sich schwierig ein braunschwarzer Körper. RUHLAND (*Schw.* 15, 418).

B. *Antimon-Wasserstoffgas.* — Von L. THOMPSON entdeckt. — *Bildung.* 1. Beim Auflösen von Antimonzink in verdünnten Säuren. — 2. Beim Auflösen von Zink in verdünnten Säuren, denen Antimonoxyd, antimonige Säure oder Antimonsäure beigemischt ist. THOMPSON. Hierbei geht blofs der kleinere Theil des Antimons als Antimonwasserstoffgas fort; der gröfsere bleibt, zu Antimon reducirt, als schwarzes Pulver in der Flüssigkeit. JACQUELAIN (*Compt. rend.* 16, 31). — Eisen, statt Zink, liefert antimonfreies Wasserstoffgas. DUPASQUIER (*Compt. rend.* 14, 514). — Antimonkalium entwickelt unter Wasser ebenfalls reines Wasserstoffgas. CAPITAINE

Darstellung. 1. Man löst eine Legirung von Zink und Antimon in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure. THOMPSON schmelzt gleiche Theile Zink und Antimon zusammen, und erhält mit verdünnter Schwefelsäure ein reines, nicht mit freiem Wasserstoffgas gemengtes Gas. — LASSAIGNE schmelzt 3 Th. Zink mit 2 Th. Antimon, und erhält ein Gas, welches höchstens 2 Proc. freies Wasserstoffgas beigemengt enthält. CAPITAINE behandelt das Gemisch von 2 Th. Zink und 1 Antimon mit verdünnter Schwefelsäure, in welcher Antimonoxyd vertheilt ist; A. VOGEL behandelt dieselbe Legirung mit Salzsäure und erhält ein mit viel freiem Wasserstoffgas gemengtes Gas. — Bei gleichen Theilen Zink und Antimon erfolgt die Entwicklung langsam, aber das Gas ist fast rein. CAPITAINE. — Bei 2 Zink auf 3 Antimon geht die Entwicklung sehr langsam vor sich und hört bald auf. LASSAIGNE. — 2. Man löst Zink in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, welcher Antimonoxyd, salzsaures Antimonoxyd, oder Brechweinstein, oder Antimonium diaphoreticum beigefügt ist. THOMPSON, A. VOGEL. Das reine Gas wird durch wässriges salpetersaures Silberoxyd völlig zerstört; ist ihm freies Wasserstoffgas beigemengt, so bleibt dieses übrig. LASSAIGNE.

Eigenschaften. Farblos. Riecht eigenthümlich. Es riecht dem Arsenwasserstoffgas ähnlich, THOMPSON; es riecht eigenthümlich, aber nicht knoblauchartig, PFAFF; es riecht ekelerregend, schwach nach Hydrothion, ohne auf Bleisalz zu wirken. LASSAIGNE. Es ist geruchlos. CAPITAINE.

			LASSAIGNE.
Sb	129	97,73	97,58
3 H	3	2,27	2,42
SbH^3	132	100,00	100,00

LASSAIGNE zersetzte das Gas durch salpetersaures Silberoxyd und bestimmte aus dem Verhältniss des Antimons zum Silber in dem hierbei erhaltenen Niederschlage das Verhältniss des Antimons zum Wasserstoff im Gase.

Zersetzungen. 1. Das Gas zerfällt noch unter der Glühhitze in sich als ein zinnweifser Metallspiegel absetzendes Antimon und Wasserstoffgas. THOMPSON. Die Zersetzung erfolgt schon bei einer viel niedrigeren Temperatur, als die des Arsenwasserstoffgases. SIMON. Dabei zeigt sich keine merkliche Volumänderung des Gases [?].

Lassaigne. Zersetzt man das Gas, indem man es durch eine erhitzte Röhre leitet, und lässt dann Iod in derselben verdampfen, so bildet dieses mit dem metallischen Anfluge eine rothgelbe, amorphe, nicht in Wasser lösliche Masse. (Arsen würde eine strohgelbe, glänzende, krystallische, im Wasser lösliche Verbindung liefern). Meissner u. Hankel (*J. pr. Chem.* 25, 243). vgl. (II, 694). — 2. Mit Sauerstoffgas oder Luft gemengt, verpufft es lebhaft durch den elektrischen Funken. Thompson. — Entzündet man das in einer Glocke enthaltene Gas bei Zutritt der Luft, so setzen sich weifse Flocken von Antimonoxyd ab, kein metallisches Antimon (Unterschied von Arsenwasserstoffgas). A. Vogel, L. A. Buchner. Das durch die Spitze einer Glasröhre in die Luft strömende Gas verbrennt beim Entzünden mit blass blaugrüner Flamme und dickem weifsen Nebel von Antimonoxyd, welches sich krystallisch sublimirt. Glas oder Porcellan, dicht an die Flamme gehalten, bedecken sich mit ähnlichen metallischen Flecken, wie beim Arsenwasserstoffgas Thompson. Der Flecken ist in der Mitte schwarz, im Umfange grau; wenn jedoch die Röhre einige Zoll vom Austritt des Gases zum Glühen erhitzt wird, so ist der Flecken lebhaft metallglänzend. Pfaff. Ueberhaupt sind die Antimonflecken dunkler, als die Arsenflecken, und nur dann braun, wenn das Antimon sehr wenig beträgt; hält das Gas Antimon und Arsen zugleich, so ist der Flecken in der Mitte schwarz, vom fixern Antimon, im Umfang braun, vom flüchtigern Arsen. Die Legirung von 5000 Th. Zink auf 1 Antimon liefert beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure ein Gas, welches noch starke Flecken liefert; bei 11000 Th Zink erhält man noch einige deutliche Flecken, bei 13000 Zink, als Gränze, nur noch schwache. Fügt man zu Zink und Schwefelsäure 0,0156 Gran Brechweinstein, so erhält man noch deutliche Flecken; mit 0,01044 Gran kleinere, mit 0,00522 Gran, als Gränze, nur 2 bis 3 sehr kleine. Brett (*Phil. Mag. J.* 21, 405). — 3. Das Antimonwasserstoffgas, mehrere Tage aufbewahrt, setzt Antimon an die Wandungen des Gefäfses und ins Sperrwasser ab. — Besonders dasjenige Gas, welches langsam entwickelt wurde, während das rasch erzeugte schon im Halse der Gasentwicklungsflasche dünne Antimonblättchen absetzt. A. Vogel. Das Sperrwasser schwärzt sich durch das ausgeschiedene Antimon; je mehr freies Wasserstoffgas beigemengt ist, desto langsamer erfolgt diese Zersetzung. Pfaff. Dieselbe tritt vorzüglich im Sonnenlichte ein, und ohne merkliche Volumänderung. Lassaigne Entweder beruht diese Zersetzung auf einer langsamen Verbrennung, falls dem Gase etwas Luft beigemengt war, oder sie ist mit der Zersetzung (1) durch blofse Erhitzung verwandt.

4. Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Antimonwasserstoffgas nur langsam ein, etwas Chlorantimon [und Salzsäure] bildend, aber ohne Abscheidung von metallischem Antimon, auch wenn das Chlorgas sehr wenig beträgt, A. Vogel, L. A. Buchner; durch den elektrischen Funken verpufft das Gemenge, Thompson. Leitet man das Gas durch Chlorwasser, so entzieht ihm dieses fast alles Antimon unter Bildung wässriger Salzsäure und weifser Flocken von Antimonoxyd-Chlorantimon. Simon. — 5 Auf dieselbe Weise wirkt wassriges Brom, welches alles Antimon zurückhält, und, ohne sich zu entfärben, weifse Flocken absetzt. Simon. — 6. Wässriges Iod hält das meiste Antimon zurück,

entfärbt sich, und setzt weifse Flocken ab, welche sich bei fortgesetztem Durchleiten des Gases braun, dann schwarz färben, und in metallisches Antimon verwandeln; die darüber stehende wasserhelle Flüssigkeit hält kein Antimon. Simon.

6. Wässriges schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt das Gas nur bei anhaltendem Durchleiten ein wenig, und erzeugt einige schwarze Flocken von Antimonkupfer. Simon. — 7. Wässriges salpetersaures Silberoxyd fällt alles Antimon des durchgeleiteten Gases als Antimonsilber in Gestalt eines schwarzen Pulvers. Simon. Wohl so: $3(AgO,NO^5) + SbH^3 = Ag^3Sb + 3NO^5 + 3HO$. — Ist dem Gase Arsenwasserstoffgas beigemengt, so bleibt das Arsen als arsenige Säure in der Flüssigkeit. Simon. — 8. Wässriges Einfachchlor-Quecksilber hält bei langsamem Durchleiten des Gases alles Antimon zurück, trübt sich, und setzt weifse Flocken ab, die erst grau, dann schwarz werden. Simon. — Der graue Niederschlag gibt beim Erhitzen ein Sublimat von Halbchlorquecksilber und lässt eine gelbe schmelzende Masse von antimoniger Säure [Antimonoxyd?]. Er verwandelt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure in weifses Halbchlorquecksilber, während die Säure Antimon enthält. Simon. Wahrscheinlich entsteht zuerst ein Gemenge von Halbchlorquecksilber und Antimonoxyd-Chlorantimon: $12HgCl + SbH^3 = 6Hg^2Cl + SbCl^3 + 3HCl$; das hierbei erzeugte $SbCl^3$ zerfällt mit dem Wasser in Salzsäure und Antimonoxyd-Chlorantimon; — bei gröfserem Verhältniss des Gases entsteht wohl, unter dunkler Färbung des Niederschlags, ein Gemenge von Halbchlorquecksilber und Antimon: $6HgCl + SbH^3 = 3Hg^2Cl + Sb + 3HCl$; und der schwarze Niederschlag ist vielleicht Hg^3Sb, nämlich: $3HgCl + SbH^3 = Hg^3Sb + 3HCl$. — 9. Das Gas zersetzt sich mit der Lösung des Chlorgoldes. Jacquelain (*Compt. rend.* 16, 31). — Es gibt mit wässrigem Zweifachchlorplatin unter Verlust sämmtlichen Antimons schnell einen schwarzen Niederschlag von Antimonplatin. Simon.

11. Durch die weingeistige Lösung des Kalis oder Natrons geleitet, bewirkt es braungelbe, dann dunkelbraune Färbung, unter Trübung und Absatz braunschwarzer Flocken; weingeistiges Ammoniak verhält sich ähnlich, trübt sich jedoch langsamer. — Arsenwasserstoffgas wirkt nicht auf die weingeistigen Alkalien; aber ein Gasgemenge, aus Zink, Schwefelsäure, arseniger Säure und Brechweinstein entwickelt, wobei auf 1 Th. Brechweinstein 10000 Th. arsenige Säure angewendet werden, färbt die weingeistigen Alkalien noch braun, und bei 100000 arseniger Säure noch gelb. Meissner u. Hankel (*J. pr. Chem.* 25, 243). — Keine zersetzende Wirkung auf das Antimonwasserstoffgas äufsern: Concentrirte Salpetersäure, Hydrothion, Ammoniak, Kali, arsenige Säure mit Wasser, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und salzsaures Eisenoxydul. Simon.

Das Gas wird von Wasser nicht merklich verschluckt. Simon.

Das Antimonoxyd ist nicht mit Kohlensäure verbindbar.

Antimon und Phosphor.

A. *Phosphor-Antimon.* — 1. Antimon wird mit gleichviel Phosphorglas, und mit oder ohne $^1/_6$ Kohlenstaub geschmolzen. — 2. Es werden Phosphorstücke auf schmelzendes Antimon geworfen — Weifser, spröder, metallglänzender Kör-

per, von blättrigem Bruche. Gibt auf glühenden Kohlen eine kleine grünliche Flamme. PELLETIER. — Nach (2) bereitet: Von feinkörnigem Bruch, etwas blauer als Antimon, zeigt auf der Kohle vor dem Löthrohr keine grünliche Flamme; hält 15,46 Proc. Phosphor. LANDGREBE (*Schw* 53, 469).

B. *Phosphorigsaures Antimonoxyd.* — In Wasser gelöster und mit Ammoniak neutralisirter Dreifachchlorphosphor gibt mit Brechweinstein erst bei Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag, welcher weifs ist, nach dem Trocknen beim Glühen phosphorfreies Wasserstoffgas entwickelt, und in überschüssiger Salzsäure löslich ist. H. ROSE (*Pogg.* 9, 45).

C. *Phosphorsaures Antimonoxyd.* — Wässrige Phosphorsäure löst etwas Oxyd auf; die Auflösung krystallisirt nicht, sondern gibt beim Abdampfen eine schwarzgrüne Masse, welche bei heftigem Feuer zu einem durchsichtigen Glase wird. WENZEL. — BRANDES (*Schw.* 62, 201) erhielt aus der sauren Lösung kleine Säulen, c, diese, mit kaltem Wasser gewaschen, liefsen das Salz b, und nach mehrstündigem Auswaschen mit kochendem Wasser das Salz a.

		a	BRANDES.			b	BRANDES.
4 SbO^3	612	89,55	89,40	2 SbO^3	306	81,08	80,40
PO^5	71,4	10,45	10,31	PO^5	71,4	18,92	19,55
4 SbO^3,PO^5	683,4	100,00	99,71	2 SbO^3,PO^5	377,4	100,00	99,95

		c	BRANDES
2 SbO^3	306	56,86	56,00
3 PO^5	214,2	39,80	40,65
2 HO	18	3,34	4,00
2 SbO^3, 3 PO^5 + 2 Aq	538,2	100,00	100,65

Antimon und Schwefel.

Es scheint kein SbS^2 zu geben (dessen Dasein FARADAY (*Pogg.* 23, 314) vermuthet hatte). Schmelzt man ein inniges Gemenge von 1 At. Antimon und 2 At. Dreifachschwefelantimon bei abgehaltener Luft zusammen, und lässt langsam erkalten, so scheiden sich 63 Proc. des zum Schwefelantimon gesetzten Metalls wieder ab. Das darüber befindliche Schwefelantimon ist ein Gemenge von Dreifachschwefelantimon und federförmig krystallisirtem Antimon, welches beim Auflösen des Dreifachschwefelantimons in Salzsäure zurückbleibt. Hiernach löst zwar das Dreifachschwefelantimon in der Schmelzhitze etwas Antimon, lässt es aber beim Erkalten wieder anschiefsen. BERZELIUS (*Pogg.* 37, 163).

A. *Dreifach-Schwefelantimon.* — a. *Krystallisches.* — *Graues Schwefelantimon, Antimonsulfuret, Spiefsglanz, roher Spiefsglanz, Antimonium crudum.* — Findet sich in der Natur in grofser Menge als *Grauspiefsglanzerz,* welches häufig Arsen, Blei, Eisen und Kupfer hält. — Wird durch Ausschmelzen im Grofsen von der Gangart befreit. — Bildet sich leicht, unter schwacher Feuerentwicklung, durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile, und beim Schmelzen von einem Oxyde des Antimons mit überschussigem Schwefel.

Das Blei, Eisen und Kupfer findet man im Schwefelantimon auf ähnliche Weise, wie im metallischen. Um das Schwefelarsen zu finden, kocht LIEBIG das feingepulverte Schwefelantimon wiederholt mit concentrirter Salzsäure, bis diese kein Hydrothion mehr entwickelt, wäscht den Rückstand, welcher das Schwefelarsen hält, unter Zusatz von Weinsäure mit Wasser aus, und glüht ihn, mit kohlensaurem Natron gemengt, in einem Strom von Wasserstoffgas, zur Sublimation des Arsens (II, 698, oben). — Da sich das feingepulverte Schwefelantimon ebenfalls ein wenig im Ammoniak löst, so darf man es nicht als einen Beweis für den Gehalt desselben an Schwefelarsen ansehen, wenn es, mit Ammoniak einige Tage hingestellt, diesem etwas mittheilt, welches durch Salzsäure daraus mit gelbrother Farbe gefällt wird. Man setzt die so erhaltene Flüssigkeit erst einige Tage der Luft aus, bis sie sich nicht weiter durch Absatz von Antimonoxyd trübt. Salzsäure fällt dann daraus das etwa vorhandene Arsen als gelbes Schwefelarsen, welches noch genau zu prüfen ist. Bewirkt Salzsäure nur eine weifse Trubung, so rührt diese blofs von Antimonoxyd her, welches noch im Ammoniak gelöst enthalten war. GAROT (*N. J. Pharm.* 3, 118; auch *J. pr. Chem.* 29, 83).

Um das käufliche Schwefelantimon vom Schwefelarsen zu befreien, stellt man es im lävigirten Zustande mit der doppelten Menge wässrigen Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Schütteln 48 St. hin und wäscht aus. Das Ammoniak zieht das Schwefelarsen fast vollständig aus. WEIGAND (*Centralblatt* 1840, 175). — Um reines Schwefelantimon zu erhalten, trägt man ein fein gepulvertes Gemenge von 13 Th. gereinigtem Antimon und 5 Th Schwefelblumen nach und nach in einen glühenden Tigel, und lässt nach dem Zusammenschmelzen erkalten. War das Antimon nicht fein gepulvert, so bleibt es zum Theil unverbunden, und setzt sich als ein Regulus unter das Schwefelantimon. LIEBIG.

Xsystem des natürlichen 2 u. 2gliedrig: *Fig.* 44 (bisweilen mit t-Fläche), 70, u. a. Gestalten. a : a' = 107° 56'; a' : a nach hinten 110° 58'; a : a'' = 109° 24'; a : u = 144° 42'; u : u' = 87° 54'. HAUY (88° 40' PHILLIPS, 89° 15' MOHS). Leicht spaltbar nach t, minder leicht nach p, m und u. Das künstliche Schwefelantimon zeigt strahliges Gefüge. Spec. Gew. 4,620 MOHS, 4,626 BREITHAUPT, des durch Hydrothion aus der salzsauren Lösung gefällten und geschmolzenen 4,752 KARSTEN. Von der Härte des Steinsalzes; sehr spröde. Bleigrau; gibt ein schwarzgraues Pulver. Leicht schmelzbar, zieht sich beim Erstarren nach dem Schmelzen stark zusammen, Risse bildend; kocht in starker Glühhitze und lässt sich bei abgehaltener Luft unzersetzt überdestilliren.

			BERZELIUS.	THOMSON.	BERGMAN.	JOHN DAVY.	VAUQUELIN.	PROUST.
Sb	129	72,88	72,8	73,77	74	74,16	75	75,1
3 S	48	27,12	27,2	26,23	26	25,84	25	24,9
SbS^3	177	100,00	100,0	100,00	100	100,00	100	100,0

Zersetzungen. 1. An der Luft verbrennt es beim Erhitzen nicht bis zum Schmelzen ohne, bei stärkerem mit blauer Flamme zu schwefligsaurem Gase und antimoniger Säure. Der antimonigen Säure ist anfangs Antimonoxyd beigemengt. — Nach BUCHNER (*Repert.* 13, 202) oxydirt sich das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur langsam an der Luft, so dass dann Weinstein Antimonoxyd auszieht. Das Grauspiefsglanzerz zeigt sich bisweilen in Weifsspiefsglanzerz verwandelt. HAIDINGER (*Pogg.* 11, 178). — 2. Erhitzte Salpeter-

säure zersetzt das Schwefelantimon in Schwefel, Schwefelsäure und Antimonoxyd, welches in Verbindung theils mit Schwefelsäure, theils mit Salpetersäure als weifses Pulver dem Schwefel beigemengt bleibt. Eben so erzeugt mit Salpeter gemischte verdünnte Schwefelsäure in der Wärme allmälig ein Gemenge von Schwefel und schwefelsaurem Antimonoxyd; und mit nicht zu viel Salpetersäure gemischte Salzsäure liefert unter Abscheidung von Schwefel eine Lösung von saurem salzsauren Antimonoxyd. — 3. Kochendes Vitriolöl erzeugt damit langsam, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Zusammenschmelzen des Schwefels, eine, durch Wasser gefällt werdende, Lösung von saurem schwefelsauren Antimonoxyd. — 4. Wasserdampf, über glühendes Schwefelantimon geleitet, bildet viel Hydrothiongas und Antimonoxyd, welches sich in Verbindung mit unzersetztem Schwefelantimon als pomeranzengelber Körper sublimirt. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 383). — 5. Salzsaures Gas zersetzt das erhitzte Schwefelantimon in Hydrothiongas und Dreifachchlorantimon. $SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS$; und erwärmte concentrirte Salzsäure bildet, unter Entwicklung von Hydrothiongas, saures salzsaures Antimonoxyd. — 6. Chlorgas verwandelt erwärmtes Schwefelantimon in Chlorschwefel und Dreifachchlorantimon. H. Rose. — 7 Wasserstoffgas, über glühendes Schwefelantimon geleitet, bildet Hydrothiongas, unter Reduction des Metalls. H. Rose (*Pogg.* 3, 443), Berthier. — Phosphorwasserstoffgas liefert mit glühendem Schwefelantimon Hydrothiongas, sich sublimirenden Phosphor und sich sublimirendes Antimon. H. Rose (*Pogg.* 20, 336). — 8. Kohle zersetzt es in starker Glühhitze in Schwefelkohlenstoff und in Metall. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 239). — Kohlenoxydgas über erhitztes Schwefelantimon geleitet, reducirt das Metall unvollkommen. Göbel (*J. pr. Chem.* 6, 388). — 9. Viele Metalle, wie Kalium, Natrium, Zinn, Eisen, Kupfer u. s. w., entziehen in der Glühhitze ebenfalls den Schwefel; das abgeschiedene Antimon nimmt den überschüssig zugesetzten Theil des andern Metalls auf, und das gebildete Schwefelmetall vereinigt sich bisweilen mit unzersetzt gebliebenem Schwefelantimon. Gleich den Metallen wirken mit Kohle gemengte Metalloxyde, z. B. kohlensaures Kali mit Kohle, sofern die Kohle deren Sauerstoff aufnimmt. — 10. Cyankalium liefert mit Schwefelantimon in der Schmelzhitze Antimon und Schwefelcyankalium. Liebig. — 11. Mit Salpeter verpufft das Schwefelantimon in der Glühhitze zu salpetersaurem und antimonsaurem Kali.

12. Fixe Alkalien, mit Schwefelantimon geglüht, zersetzen sich mit einem Theil des Schwefelantimons, durch Austausch des Sauerstoffs und des Schwefels, in Schwefel-Alkalimetall und in Antimonoxyd; das Schwefelalkalimetall vereinigt sich mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefelantimon zu Schwefelantimon-Schwefel-Alkalimetall; das gebil-

dete Antimonoxyd tritt entweder an unzersetztes Alkali, wenn dieses vorwaltet, oder an einen Theil des Schwefelantimons, wenn dieses überschüssig ist. BERZELIUS. — a. Wird kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefelantimon geglüht (da die Kohlensäure entweicht, so kann sie unbeachtet bleiben), so zersetzt sich sämmtliches Kali mit einem Theil des Schwefelantimons in Schwefelkalium und Antimonoxyd; jede dieser Verbindungen nimmt einen Theil des überschüssigen Schwefelantimons auf, mit dem sie nach jedem Verhältnisse vereinbar sind, und so entstehen 2 Schichten, eine untere, welche Antimonoxyd mit Schwefelantimon, und eine obere, welche Schwefelkalium mit Schwefelantimon enthält. (*Schema* 60) $3KO + SbS^3 + x SbS^3 + y SbS^3 = 3KS, x SbS^3 + SbO^3, y SbS^3$. — b. Glüht man umgekehrt Schwefelantimon mit überschüssigem kohlensauren Kali, so werden durch 5 At. Dreifachschwefelantimon bloſs 7 At. Kohlensäure ausgetrieben; das übrige kohlensaure Kali bleibt unverändert. Es bilden 6 At. Kali mit 2 At. Schwefelantimon 6 At. Schwefelkalium und 2 At. Antimonoxyd; das siebente At. Kali vereinigt sich mit den 2 At. Antimonoxyd, und die 6 At. Schwefelkalium mit 3 At. Schwefelantimon. (*Schema* 61) $7KO + 5SbS^3 = 6KS, 3SbS^3 + KO, 2SbO^3$. BERZELIUS. Bei heftigerem Glühen dieser Masse in verschlossenen Gefäſsen scheidet sich etwas metallisches Antimon aus, nach BERZELIUS; weil das Antimonoxyd-Kali in Antimon und antimonigsaures Kali zerfällt. $2(KO, 2SbO^3) = 2KO, 3SbO^4 + Sb$; nach H. ROSE, weil die Verbindung des Schwefelkaliums mit Dreifachschwefelantimon in die Verbindung desselben mit Fünffachschwefelantimon übergeht; etwa so: $10KS + 5SbS^3 = 10KS + 3SbS^5 + 2Sb$. — Schwefelantimon, mit wässrigem Kali gekocht, liefert eine Auflösung, welche Schwefelkalium in Verbindung mit Dreifachschwefelantimon und ein wenig Antimonoxyd-Kali enthält, und lässt einen gelbbraunen Rückstand, welcher aus Antimonoxyd-Kali und Antimonoxyd-Schwefelantimon (Crocus) gemengt ist. — Der Vorgang ist hier derselbe, wie auf trocknem Wege, wenn man annimmt, dass sich die Schwefelmetalle als solche in Wasser lösen: $3KO + SbS^3$ geben $3KS$ und SbO^3; die $3KS$ lösen um so mehr unzersetztes SbS^3 auf, je concentrirter und heiſser die Flüssigkeit; das erzeugte SbO^3 vereinigt sich theils mit Kali zu Antimonoxydkali, welches gröſstentheils ungelöst bleibt, theils mit überschüssigem Schwefelantimon. — Nimmt man an, dass sich die Schwefelmetalle als Hydrothionmetalloxyde lösen, so sind $3KO + SbS^3 + 3HO = 3(KO, HS) + SbO^3$; die $3(KO, HS)$ lösen einen Theil des übrigen SbS^3 auf, welches sich durch Zersetzung von 3 At. HO in $SbS^3, 3HS$ umwandelt, so dass ein Hydrothiondoppelsalz entsteht, $(KO, HS) + x(SbO^3, 3HS)$. Alles Uebrige erklärt sich, wie bei der ersten Annahme. — Kochendes kohlensaures Kali oder Natron wirkt ähnlich auf das Schwefelantimon, nur viel schwächer. — Im wässrigen Ammoniak löst sich das graue Schwefelantimon sehr wenig. 1 Th. feingepulvertes Schwefelantimon, mit 1000 Th. Ammoniak einige Tage lang hingestellt, löst sich ungefähr zur Hälfte; der andere Theil widersteht der Lösung auch bei Anwendung von frischem Ammoniak. Die gelbe Lösung gibt mit Salzsäure einen rothen Niederschlag. GAROT.

b. *Amorphes Dreifach-Schwefelantimon.* — *Braunrothes Schwefelantimon, Mineralkermes, Carthäuserpulver, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum.* — Der von BECQUEREL auf galvanischem Wege angeblich in Oktaedern erhaltene Kermes (I, 348, unten) verdient eine genauere Prüfung. — *Bildung* und *Darstellung.* — 1. Man schmelzt graues Schwefelantimon in einem dünnen Glase längere Zeit,

damit es sich völlig entstalte, und wirft es mit dem Glase möglichst schnell in kaltes Wasser. Fuchs (*Pogg.* 31, 578). Es mengt sich um so mehr krystallisirtes Schwefelantimon bei, je kürzer geschmolzen und je langsamer abgekühlt wird.

2. Man fällt Antimonoxyd aus seiner Lösung in Säuren durch Hydrothion. — a. Man leitet durch die wässrige Lösung des Brechweinsteins so lange Hydrothiongas, als Fällung erfolgt, und wäscht den Niederschlag anhaltend mit warmem Wasser aus. — Da sich dem niederfallenden Kermes Weinstein beimengt, der schwierig löslich ist, so giefst Schmidt (*Mag. Pharm.* 13, 56) die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, fügt zu diesem Wasser und so viel kohlensaures Kali, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, wodurch der Weinstein in das leicht lösliche einfach-weinsaure Kali übergeht, und wäscht auf dem Filter aus. — b. Man fällt die klare Lösung des Dreifachchlorantimons in wässriger Weinsäure durch Hydrothion. Zuerst fällt eine rothgelbe Verbindung von Schwefelantimon mit etwas Chlorantimon nieder; daher hat man die Flüssigkeit völlig mit Hydrothion zu sättigen und einige Zeit sehr gelinde zu erwärmen; so bleibt nur eine Spur Chlorantimon im Kermes. H. Rose.

3. Man kocht feingepulvertes graues Schwefelantimon längere Zeit mit wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, filtrirt kochend und lässt zur Abscheidung des Kermes erkalten. Die vom niedergefallenen Kermes abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, mit dem ungelöst gebliebenen Rückstande gekocht, und heifs filtrirt, setzt wieder Kermes ab, und so einigemal. — Dieses ist die älteste Methode der Kermesbereitung nach Glauber, Simon und La Ligerie. — Beim Kochen des grauen Schwefelantimons mit concentrirtem kohlensauren Kali wird Kohlensäure entwickelt, mit verdünntem nicht, Duflos, auch nicht mit kohlensaurem Natron; es scheint also anderthalbsaures Alkali zu entstehen, Duflos, O. Henry, H. Rose. — Während das meiste kohlensaure Alkali unverändert bleibt, oder sich mit mehr Kohlensäure beladet, zersetzt sich ein kleiner Theil des Alkalis mit Schwefelantimon in Antimonoxyd und Schwefelalkalimetall. Letzteres löst einen Theil des übrigen Schwefelantimons, welches beim Erkalten in Gestalt von Kermes gröfstentheils niederfällt. Das Antimonoxyd befindet sich in der heifsen Lösung als Antimonoxyd-Alkali; beim Erkalten fällt es zum Theil nieder, in Verbindung mit wenig Alkali, und mengt sich dem Kermes in, unter dem Mikroskop zu erkennenden, zugespitzten 6seitigen Nadeln bei. Da es sich nicht so rasch abscheidet, wie der Kermes, so erhält man diesen oxydfreier, wenn man ihn gleich nach seiner Bildung aufs Filter bringt. Es fällt weniger Antimonoxyd nieder bei Anwendung von kohlensaurem Kali, als von kohlensaurem Natron. Es fällt um so weniger Oxyd nieder, je mehr das kohlensaure Alkali überschüssig ist. So fällt beim Kochen von 1 Th. grauem Schwefelantimon mit 1 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron wenig Oxyd nieder, und mit noch mehr kohlensaurem Natron, wobei sich freilich auch wenig Kermes absetzt, bleibt, wenn man den Kermes bald aufs Filter bringt, alles Oxyd gelöst. H. Rose. — Die vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit hält, neben viel kohlensaurem Alkali, etwas Schwefel-Kalium oder -Natrium mit noch ein wenig Schwefelantimon verbunden, und gibt daher mit stärkeren Säuren kohlensaures und Hydrothion-Gas und einen gelbrothen Niederschlag. O. Henry, Liebig. Sie entwickelt mit Säuren kein Hydrothion, denn sie enthält zugleich Antimonoxyd, welches mehr als hinreichend ist, um mit dem aus dem Schwefelnatrium erzeugten Hydrothion Schwefelantimon zu bilden. H. Rose. — Hatte man das graue Schwefelantimon mit verdünn-

tem kohlensauren Kali gekocht (welches auch keine Kohlensäure entwickelt), so gibt die von Kermes abfiltrirte Flüssigkeit mit stärkeren Säuren kein Hydrothion. Duflos. — Der durch Säuren erzeugte gelbrothe Niederschlag ist Kermes, dem um so eher Spiefsglanzschwefel beigemengt ist, je länger die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt wurde.

Der nach dem Auskochen des grauen Schwefelantimons mit kohlensauren Alkalien bleibende Rückstand besteht aus Schwefelantimon, Antimonoxyd und Alkali. Duflos.

Kocht man graues Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron nur 10 Minuten lang in einem mit einem Gasentwicklungsrohr verschlossenen Kolben, so gibt das Filtrat einen flockigen graubraunen Kermes, der an heifse Weinsäure unter Erhöhung seiner Farbe viel Antimonoxyd und Natron (welches im Kermes als Schwefelantimonnatrium enthalten war) abtritt; die Mutterlauge über dem Kermes hält Schwefelnatrium. Kocht man dagegen 1 Stunde lang in offnem Kolben, so erhält man einen schön gefärbten pulverigen Kermes, viel Antimonoxyd, aber sehr wenig Natron an Säuren abtretend, bei der Zersetzung durch Wasserstoffgas 71,3 bis 73,8 Antimon nebst wenig Schwefelnatrium liefernd. Liebig.

Der nach 2, b durch Hydrothion gefällte Kermes löst sich nicht in kaltem, aber viel reichlicher, als das graue Schwefelantimon und unter Kohlensäureentwicklung in heifsem kohlensauren Natron. Der beim Erkalten des Filtrates niederfallende Kermes hält Antimonoxyd, die darüber stehende Flüssigkeit hält Schwefelnatrium. Liebig. In diesem Falle fällt mit dem Kermes viel mehr Antimonoxyd nieder, als bei Anwendung von grauem Schwefelantimon, weil in der Lösung das kohlensaure Natron viel weniger vorwaltet. H. Rose. Hatte man nur 10 Minuten lang gekocht, so verhält sich der erhaltene missfarbige Kermes wie der mit grauem Schwefelantimon auf dieselbe Weise dargestellte, und die über dem Kermes stehende Flüssigkeit hält nur wenig Antimonoxyd und Schwefelnatrium. Kocht man dagegen 1 Stunde lang, so fällt schöner pulveriger Kermes nieder, von derselben Beschaffenheit, wie der mit grauem Schwefelantimon bei 1stündigem Kochen erhaltene, und die über dem Kermes stehende Mutterlauge hält mehr Schwefelnatrium mit etwas Fünffach-Schwefelantimon, welches bei dem längern Kochen durch den Luftzutritt erzeugt wurde. Liebig.

Auf 100 Th. graues Schwefelantimon sind folgende Mengen von trocknem kohlensauren Kali und Wasser angewandt worden: 25 kohlensaures Kali : 200 Wasser. Pariser Codex 1748. — 222 : 1778; liefert bei viertelstündigem Kochen 18 Th. oxydfreien Kermes; die Mutterlauge hält nur eine Spur Schwefelantimon; liefert dagegen beim 2stündigen Kochen nur 13 Th. oxydhaltigen Kermes, und die Mutterlauge hält mehr Schwefelantimon. Duflos — 400 : 1600; alte Vorschrift von La Ligerie. — 1600 : 4800; liefert bei viertelstündigem Kochen 20 Th. oxydfreien Kermes. Duflos — Kocht man 100 Th. Schwefelantimon mit 200 kohlensaurem Kali und 1800 Wasser 2 Stunden lang, und fällt das Filtrat sogleich mit Salzsäure, so erhält man 28 Th. oxydfreien Kermes. Duflos.

Cluzel kocht 1 Th. graues Schwefelantimon mit 20 Th krystallisirtem kohlensauren Natron und 200 Wasser. Der hierbei erhaltene Kermes hält nach Gay-Lussac 30 Proc Antimonoxyd. Er enthält, wenn man ½ Stunde kocht, 18 Proc. Oxyd, und zwar hält der zuerst niederfallende Kermes nur 14, der später niederfallende gegen 29 Proc. Oxyd. Duflos. — 100 Th. Schwefelantimon mit 800 krystallisirtem kohlensauren Natron und 2400 Wasser ½ Stunde gekocht, lassen 8 Th. Kermes fallen, der etwas über 1 Th. Oxyd hält; die Mutterlauge nochmals mit dem Rückstande gekocht, liefert noch 9 Th. Kermes, welcher 1,5 Th. Oxyd hält. Duflos.

Kohlensaures Kali liefert mehr Kermes als kohlensaures Natron, O. Henry; doch hat der mit kohlensaurem Natron bereitete eine schönere rothe Farbe Cluzel.

Da sich das graue Schwefelantimon schwierig in kohlensaurem Natron löst, so ist das gefällte rothe vorzuziehen. Man koche 1 Th. feingepul-

vertes graues Schwefelantimon mit 1 Th. Kalihydrat und 30 Wasser 1 St. lang, fälle das heifse Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, theile das Gemengsel in 3 gleiche Theile, von denen jeder in einem besonderen Gefäfse mit Wasser durch Subsidiren und Decanthiren gewaschen, dann auf das Filter gebracht wird. Hierauf trage man in die kochende filtrirte Lösung von 1 Th. trocknem kohlensauren Natron in 34 Wasser nach und nach den auf dem ersten Filter gesammelten Niederschlag, koche 1 Stunde lang und lasse die Lösung, welche, da nichts ungelöst bleibt, des Filtrirens nicht bedarf, zur Absetzung des Kermes langsam erkalten. Die vom niedergefallenen Kermes abgegossene Flüssigkeit wird wieder zum Kochen gebracht, unter Zufügen des Inhalts vom zweiten Filter, und eben so verfährt man mit dem dritten Filter. Der aus der zweiten Abkochung niederfallende Kermes pflegt der schönste zu sein. Der mit kaltem Wasser zu waschende Kermes beträgt nach dem Trocknen die Hälfte des angewandten grauen Schwefelantimons Er ist als $SbO^3,2SbS^3$ zu betrachten (gleich dem Rothspiefsglanzerz), hält aber noch 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Natron. Liebig (*Handwörterb.* 1, 427).

4. Man kocht graues Schwefelantimon mit nicht überschüssiger Kalilauge, und lässt die heifs filtrirte Flüssigkeit erkalten. Die vom niedergefallenen Kermes abfiltrirte Flüssigkeit, noch einigemal mit dem ungelösten Rückstande gekocht, liefert noch etwas Kermes. — Das ätzende Kali löst das Schwefelantimon viel reichlicher, als das kohlensaure; übrigens ist der Vorgang in der Hauptsache derselbe. 3 KO zersetzen sich mit SbS^3 in 3 KS und SbO^3; durch die 3 KS wird eine gewisse Menge des übrigen SbS^3 gelöst, von dem sich beim Erkalten ein Theil als Kermes abscheidet; das gebildete SbO^3 bleibt theils in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, theils tritt es nebst Kali an das ungelöst gebliebene SbS^3, und verwandelt dieses in einen gelben oder braunen Crocus, aus welchem die vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen endlich kein SbS^3 mehr aufzunehmen vermag. — Aber der niederfallende Kermes ist nach H. Rose von dem mit kohlensaurem Alkali erhaltenen verschieden. Er fällt nicht als Pulver nieder, sondern bildet beim Erkalten eine dunkelbraune Gallerte, ist schwierig auszusüfsen und zu trocknen, wobei er zu einer dunkelbraunen harten Masse von muschligem Bruche zusammenschrumpft, und hält kein Antimonoxyd beigemengt, sondern ist eine lose Verbindung von Dreifachschwefelantimon mit etwas Fünffach-Schwefelantimonkalium. Nach kürzerem Auswaschen ist er $= 2SbS^3 + KS,SbS^5$; nach längerem mit heifsem Wasser $= 9SbS^3 + KS,SbS^5$. Die Bildung von KS,SbS^5 ist entweder daraus zu erklären, dass sich beim Kochen ein Theil des SbS^3 in niederfallendes Antimon und SbS^5 zersetzt, oder, was Rose für wahrscheinlicher hält, vom Zutritt der Luft, welche einen Theil des Antimons oxydirt und dadurch die Menge des Schwefels zum Antimon relativ vergröfsert. — Ein solcher Kermes tritt daher an kochende Weinsteinlösung kein Antimonoxyd ab, sondern entwickelt nur etwas Hydrothion; mit verdünnter Salzsäure entwickelt er viel Hydrothion; in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, liefert er Wasser, welches in dem KS,SbS^5 als Krystallwasser vorhanden war, und metallisches Antimon, von geschmolzenem KS,SbS^5 umgeben. H. Rose.

Kocht man das graue Schwefelantimon mit einem Ueberschusse von Kali, so setzt das Filtrat beim Erkalten keinen Kermes ab. Duflos, H. Rose. Leitet man durch eine solche Lösung kohlensaures Gas, so fällt schöner Kermes reichlich nieder; bewirkt die Kohlensäure keinen Niederschlag mehr, so fällen stärkere Säuren aus der von Kermes abfiltrirten Flüssigkeit nach vorausgegangener Kohlensäureentwicklung noch Spiefsglanzschwefel. Kocht man die durch Kohlensäure gefällte und vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit mit frischem Schwefelantimon, so setzt sie, weil sie jetzt kohlensaures Kali hält, gleich beim Erkalten den Kermes ab, und dann nichts mehr beim Hindurchleiten von Kohlensäure. Hennsman

(*Taschenb.* 1822, 184). [Die Kohlensäure fällt übrigens nicht blofs das Dreifach-, sondern auch das Fünffach-Schwefelantimon]. — Statt durch Kohlensäure, lässt sich aus einer solchen Flüssigkeit auch durch 2fach-kohlensaures Kali oder Natron reichlich Kermes fällen, welcher frei von Antimonoxyd ist, aber an verdünnte Salzsäure, unter Erhöhung seiner Farbe etwas Kali abtritt, und bei der Reduction durch Wasserstoffgas Antimon nebst Schwefelantimonkalium lässt. Liebig.

Kocht man 100 Th. graues Schwefelantimon $^1/_4$ Stunde lang mit 30 Th. Kalihydrat und 300 Wasser, so setzt das Filtrat beim Erkalten 25 Th. oxydfreien Kermes ab; eine zweite Abkochung mit der Mutterlauge liefert 10, eine dritte 3,2 Th. Der ungelöste Rückstand beträgt 49 Th. — Kocht man $^1/_4$ Stunde lang 100 Schwefelantimon mit 33 Kalihydrat und 700 Wasser, so erhält man 13 Th. oxydfreien Kermes; bei der zweiten Abkochung 10 Th., bei der dritten nichts mehr. Die Mutterlauge liefert mit Schwefelsäure 18 Th. ziegelrothen Kermes, wenig Spiefsglanzschwefel beigemengt haltend, da er sich in concentrirter Salzsäure bis auf wenig Schwefel löst. — 100 Th. Schwefelantimon und 60 Th. Kalihydrat geben nach $^1/_4$stündigem Kochen mit Wasser ein Filtrat, welches beim Erkalten keinen Kermes absetzt. — Aber bei 1stündigem Kochen von 100 Th. Schwefelantimon, 100 Kalihydrat und 2770 Wasser setzt das Filtrat 9 Th. gelblichen, oxydreichen Kermes ab. Die Mutterlauge, noch 3mal mit dem Rückstande gekocht, liefert gelbe Pulver, 6,3; 5,3 und 4 Th betragend, immer Oxyd-reicher, so dass das bei der vierten Abkochung niedergefallene über die Hälfte an Oxyd hält. — Hat man die Mutterlauge vom Kermes so oft mit dem ungelösten Rückstande gekocht, bis sie keinen Kermes mehr absetzt, so liefert sie wieder viel reinen Kermes, wenn man sie, statt mit dem Rückstande, mit frischem Schwefelantimon kocht; und dieses lässt sich oft wiederholen. Duflos.

Nach einigen Vorschriften kocht man die Kalilauge mit Schwefelantimon und Schwefel. 100 graues Schwefelantimon, 25 Schwefel, 150 Kalihydrat und 2400 Wasser, $^1/_2$ Stunde lang gekocht, liefern beim Erkalten des Filtrats 33 Th. schönen braunrothen Kermes, frei von Oxyd und überschüssigem Schwefel; die Mutterlauge, wieder mit dem Rückstande gekocht, löst diesen ganz auf, und gibt fast noch eben so viel und fast eben so guten Kermes. Die Mutterlauge hält kein Antimonoxyd, sondern unterschwefligsaures Kali. — Bei 100 Th. Schwefelantimon, 50 Schwefel, 150 Kalihydrat und 4800 Wasser fällt ein Gemenge von Kermes und Schwefel nieder, und bei 100 Th. Schwefelantimon, 100 Schwefel, 300 Kalihydrat und 4800 Wasser setzt das Filtrat beim Erkalten nichts ab, und bei Säurezusatz blofs Spiefsglanzschwefel. Duflos.

Es lässt sich auch mittelst der Verdrängungsmethode Kermes darstellen. Man bringt unten in den Trichter grobgestofsenen Quarz oder Glas, darüber ein inniges Gemenge von 1 Th. sehr fein geriebenem grauem Schwefelantimon, 2 Th. trocknem kohlensauren Natron (kohlensaures Kali gibt nach Boullay einen minder schönen Kermes), 3 Th. gelöschtem Kalk, und 4 Th. gewaschenem und getrockneten Sand, bedeckt das Gemenge mit einer Schicht Sand, und lässt so lange kaltes Wasser langsam hindurchfliefsen, als das Ablaufende noch durch Säuren gefällt wird. Aus dem Filtrat schlägt man den Kermes durch kohlensaures Gas oder durch zweifach-kohlensaures Natron nieder. Musculus (*J. Pharm.* 22, 241; auch *Ann. Pharm.* 18, 344).

Oxydfreier Kermes lässt sich nach Liebig auf folgende Weise am zweckmäfsigsten darstellen: Man digerirt 1 Th. fein geriebenes Schwefelantimon mit 1 Th. kohlensaurem Kali, $1^1/_2$ Th. Kalkhydrat und 15 Th. Wasser in einem verschlossenen Gefäfse 2 Stunden lang, fällt das mit viel Wasser verdünnte Filtrat durch Schwefelsäure, kocht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure, um das dem Schwefelantimon beigemischte Schwefelkalium zu zersetzen, und wäscht.

5. Man schmelzt graues Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali oder Natron zusammen, kocht die aus Dreifach-

schwefelantimon-Kalium oder -Natrium und aus Antimonoxyd-Kali oder -Natron bestehende Masse mit Wasser aus, filtrirt heifs und lässt erkalten. — Wendet man auf 100 Th. (8 At.) Schwefelantimon 37,5 Th. (etwas über 7 At.) kohlensaures Kali an, so tritt folgende Zersetzung ein: $8 SbS^3 + 7(KO,CO^2) = 6(KS,SbS^3) + KO,2SbO^3 + 7 CO^2$. Das gebildete Antimonoxyd-Kali zerfällt bei stärkerem Glühen in metallisches Antimon und antimonigsaures Kali. Heifses Wasser löst das Schwefelkalium nebst dem gröfseren Theile des Schwefelantimons auf, welches beim Erkalten des Filtrats theilweise als Kermes niederfällt; der ungelöste Rückstand hält Schwefelantimon, Antimonoxyd, antimonige Säure und Kali. Berzelius. — Die Ausscheidung von metallischem Antimon bei längerem Schmelzen ist nicht von der Bildung antimonigsauren Kalis abzuleiten, sondern von der Bildung von KS,SbS^5. Duflos, H. Rose. Diese Zersetzung erfolgt durch die prädisponirende Affinität des Schwefelnatriums zum Fünffach-Schwefelantimon, weil dieses eine stärkere Säure ist, als das Dreifach-Schwefelantimon. — Beim Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser wird aufser dem Schwefelantimon-Kalium (oder -Natrium) durch das unzersetzt gebliebene kohlensaure Alkali Antimonoxyd gelöst, welches sich beim Erkalten dem Kermes in feinen Nadeln frei oder fast frei von Alkali beimengt. Die Ausbeute an Kermes ist viel gröfser, als beim Kochen von grauem Schwefelantimon mit kohlensaurem Alkali, weil sich beim Schmelzen mehr Schwefelantimon zersetzt, aber der Kermes ist mehr gelbbraun und hält mehr Oxyd beigemengt, doch in veränderlichen Verhältnissen. Je schneller man den Kermes nach dem Erkalten auf das Filter bringt, desto weniger Oxyd mengt sich ihm bei. Neben dem Oxyd hält er eine Verbindung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium mit Fünffach-Schwefelantimon, daher ein solcher mit kohlensaurem Natron bereiteter Kermes bei der Zersetzung durch Chlorgas 8,5 Proc. Chlornatrium liefert. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes beim Erkalten in verschlossenen Gefäfsen abgesetzt hat, hält kohlensaures Natron, Dreifach-Schwefelantimonnatrium und Fünffach-Schwefelantimonnatrium; sie gibt daher beim Abdampfen zuerst Krystalle von Fünffach-Schwefelantimonnatrium, dann von kohlensaurem Natron; sie lässt bei Zusatz von zweifach-kohlensaurem Natron braunrothen Kermes fallen, vermöge der Zersetzung des Dreifach-Schwefelantimonnatriums. H. Rose.

Mit je mehr kohlensaurem Alkali und je länger man schmelzt, desto weniger Antimonoxyd mengt sich dem Kermes bei; aber bei zu viel kohlensaurem Alkali setzt sich kein Kermes ab. Duflos. — 100 Th. graues Schwefelantimon, mit 37,5 Th. kohlensaurem Kali nur bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, scheiden kein metallisches Antimon aus, und liefern durch mehrmalige Auskochung 21 Th. Kermes, 25 Proc. Oxyd haltend. — Dasselbe Gemenge, $1/2$ St. im glühenden Fluss erhalten, scheidet Metall ab, und liefert 19 Th. Kermes, 9 Proc. Oxyd haltend. Duflos. — Geiger erhielt nach diesem, von Berzelius empfohlenen Verhältnisse guten Kermes, nur 4 Proc. Oxyd haltend. — 100 Th. Schwefelantimon mit 50 kohlensaurem Kali zum ruhigen Schmelzen erhitzt, liefern bei der ersten Abkochung 17 Th. Kermes, 30 Proc. Oxyd haltend, bei der zweiten 12,5 Th., bei der dritten 11 Th. Die Mutterlauge hält Antimonoxyd. (Pagenstecher erhielt bei diesem Verhältniss bei einer Abkochung 14 Th. Kermes, 33 Proc. Oxyd haltend). — Dasselbe Gemenge $1/2$ St. in glühendem Fluss erhalten, wobei sich viel metallisches Antimon ausscheidet, liefert bei 3 Abkochungen 28, 19 und 17 Th., zusammen 64 Th. Kermes, 9 Proc. Antimonoxyd haltend. Die Mutterlauge hält antimonige Säure. — 100 Th. Schwefelantimon mit 67 Th. kohlensaurem Kali kurz geschmolzen, liefern bei einer Abkochung 10,3 Kermes, 21 Proc. Oxyd haltend; aber nach $1/2$stündigem Schmelzen, wobei sich 8 Th. Metall ausscheiden, 23 Th. Kermes, 6,5 Proc. Oxyd haltend. — 100 Th. Schwefelantimon, mit 150 kohlensaurem Kali $1/2$ Stunde lang geschmolzen, scheiden 12,5 Th. Antimon aus, aber die Abkochung setzt beim Erkalten keinen Kermes ab,

hält antimonige Säure, und lässt bei Säurezusatz ein Gemenge von Kermes und Spiefsglanzschwefel fallen. Duflos.

100 Th. graues Schwefelantimon geben mit 50 Th. trocknem kohlensauren Natron 9 Th. Kermes, 42 Proc. Oxyd haltend; mit 100 kohlensaurem Natron liefern sie 52 Th. Kermes, 34 Proc. Oxyd haltend. Pagenstecher.

100 Th. Schwefelantimon liefern mit 50 trocknem kohlensauren Natron viel Kermes, reich an Oxyd, dem auf nassem Wege mit kohlensaurem Natron erhaltenen ähnlich; die Mutterlauge gibt mit kohlensaurem Ammoniak einen feuerfarbigen, mit 2fach-kohlensaurem Natron einen braunrothen aufgequollenen Niederschlag; beide Niederschläge sind oxydfrei, und lösen sich völlig in heifsem kohlensauren Natron, woraus beim Erkalten guter Kermes niederfällt. — Bei 100 Th. Schwefelantimon auf 100 kohlensaures Natron schmilzt die Masse schwieriger, scheidet mehr Metallkörner aus, und lässt beim Auskochen mit Wasser weniger Rückstand, aber das Filtrat setzt beim Erkalten weniger Kermes ab, und wird daher durch 2fach-kohlensaure Alkalien stärker gefällt. — Bei 100 Th. Schwefelantimon auf 200 kohlensaures Natron scheidet sich viel Metall aus; das Uebrige löst sich fast ganz in heifsem Wasser, aber das Filtrat, in verschlossenen Gefäfsen erkaltend, setzt keinen Kermes ab, sondern erst nach einiger Zeit weifse Krystallflocken von antimonigsaurem Natron; 2fach-kohlensaures Natron schlägt aus dem Filtrate viel oxydfreien Kermes nieder. Bei überschüssigem kohlensauren Natron entsteht also zu viel Schwefelnatrium, welches alles Schwefelantimon gelöst behält. Liebig.

Liebig schmelzt 100 Th. Schwefelantimon mit 25 Th. trocknem kohlensauren Natron bis zum ruhigen Schmelzen, unter Umrühren mit einem Pfeifenstiele, giefst die Masse auf einen Ziegelstein aus, pulvert sie sehr fein, kocht 1 Th. des Pulvers mit 2 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron und 16 Th. Wasser 1 St. lang, filtrirt, lässt erkalten, kocht die vom Kermes decanthirte Flüssigkeit mit dem ungelösten Rückstande, und wiederholt dieses so lange, bis nur noch gelber oder gelbbrauner Crocus übrig ist. Eine einzelne Abkochung liefert wenig Kermes, aber durch öftere Wiederholung derselben erhält man viel und sehr schönen Kermes.

Man setzt bisweilen dem zu schmelzenden Gemenge von Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali etwas Schwefel zu; z. B. nach Dollfuss 100 Th. Schwefelantimon, 4,7 Schwefel und 50 trocknes kohlensaures Natron; nach Trommsdorff 100 : 6 : 50, nach der *Pharmac. Boruss. ed.* 5: 100 : 50 : 75 und nach Bucholz 100 Schwefelantimon, 22 Schwefel und 150 kohlensaures Kali. Hierdurch erhält man mehr Kermes, minder reich an Oxyd, aber missfarbiger, wohl weil er mehr Fünffach-Schwefelantimon-Natrium (oder -Kalium) enthält. — 100 Th. Schwefelantimon geben mit 22 Schwefel und 150 kohlensaurem Kali 63 Th. missfarbigen Kermes, 29 Proc. Oxyd haltend. Pagenstecher. Die geschmolzene Masse löst sich bis auf 11 Th. in kochendem Wasser, und liefert 50 Th. Kermes, 13,5 Proc. Oxyd haltend. Bei 100 Th. Schwefelantimon, 25 Schwefel und 100 kohlensaurem Kali erhält man 45 Kermes, 9 Proc. Oxyd haltend. Duflos.

6. Man glüht graues Schwefelantimon mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali oder Natron und Kohle, kocht die Masse mit Wasser und lässt das Filtrat erkalten. — Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein gallertartiger brauner Kermes ab, welcher eine Verbindung von Dreifachschwefelantimon mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, und vom officinellen Kermes ganz verschieden ist. Liebig.

100 Th. Schwefelantimon, mit 100 schwarzem Fluss geschmolzen, mit Wasser ausgekocht und heifs filtrirt, liefern eine Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer braunen Gallerte gesteht; diese färbt auch nach längerem Auswaschen das Wasser gelb, und trocknet sehr schwer. Setzt man dem heifsen Filtrate vor der Gallertbildung kohlensaures Kali

oder Natron zu, und kocht es 1/2 Stunde, so fällt beim Erkalten schöner officineller Kermes als feines lockeres, leicht auszuwaschendes und zu trocknendes Pulver nieder. LIEBIG. — Die durch starkes Glühen von 100 Th. Schwefelantimon mit 200 Th. schwarzem *Fluss* erhaltene Masse liefert beim Auskochen mit Wasser ein farbloses Filtrat, welches beim Erkalten nichts absetzt, aber bei Zusatz kohlensaurer Alkalien dicken oxydfreien Kermes fallen lässt. LIEBIG. — Hierher gehört auch der Kermes, welchen man durch Auskochen der Spiefsglanzschlacke darstellt, welche sich bei der Darstellung des Antimons durch Weinstein und Salpeter (II, 742, 2) über das Metall lagert.

100 Th. Schwefelantimon, mit 300 Weinstein blofs bis zu dessen Verkohlung erhitzt, liefern oxydhaltigen Kermes, weil hier das entstandene kohlensaure Kali auf das Antimon oxydirend wirkt. LIEBIG. — 100 Th. Schwefelantimon, mit 400 Th. Weinstein stärker geglüht, liefern 56 Th. metallisches Antimon, und die Abkochung setzt beim Erkalten nichts, bei Säurezusatz wenig ziegelrothen Kermes ab. DUFLOS.

100 Th. Schwefelantimon, 12,5 Th. Schwefel, 50 Th. kohlensaures Kali und 4 Th. Kohle scheiden Metall ab; das Uebrige löst sich fast ganz in kochendem Wasser, welches 48,4 Th. oxydfreien Kermes absetzt. — Bei 25 Th. Schwefel, 100 kohlensaurem Kali und 8 Kohle erhält man 9 Th. Metall; das Uebrige löst sich in heifsem Wasser, und setzt 16 Th. oxydfreien Kermes ab. DUFLOS.

100 Th. Schwefelantimon, mit 100 schwefelsaurem Kali und 17 Kohle geschmolzen, und in heifsem Wasser gelöst, liefern 88 bis 100 Th. Kermes. BUCHOLZ. PAGENSTECHER erhielt auf diese Weise 22 Th. Kermes, sehr missfarbig, 43 Proc Oxyd haltend. Auch DUFLOS erhielt nur 1/5 soviel, wie BUCHOLZ, und der Kermes hielt 22,75 Proc. Oxyd. Dieser Oxydgehalt rührt daher, dass die Kohle zur vollständigen Umwandlung des schwefelsauren Kali's in Schwefelkalium nicht hinreicht; es wird daher zum Theil nur die Schwefelsäure zersetzt, und das blofsgelegte Kali verwandelt einen Theil des Schwefelantimons in Antimonoxyd. DUFLOS. — 100 Th. Schwefelantimon, 100 schwefelsaures Kali und 25 Kohle, einige Zeit in glühendem Fluss erhalten, geben 19 Th. metallisches Antimon und nur 11 Th. oxydfreien Kermes. Also zersetzt sich auch hier bei längerem Schmelzen das Dreifach-Schwefelantimonkalium einem Theil nach in Fünffach-Schwefelantimonkalium und metallisches Antimon. — Bei 100 Schwefelantimon auf 50 schwefelsaures Kali und 12,5 Kohle erhält man 6 Th. metallisches Antimon und viel mehr Kermes, als im vorigen Falle, frei von Oxyd. DUFLOS. — Der mit schwefelsaurem Kali und Kohle erhaltene Kermes stellt dieselbe gallertartige Masse dar, wie der mit schwarzem Fluss erhaltene. LIEBIG.

Auch wenn man Schwefelantimon mit einer Lösung des Einfachschwefelnatriums in Wasser kocht, liefert das Filtrat einen ähnlichen mifsfarbigen, viel Schwefelnatrium haltenden Kermes LIEBIG. Aehnlich verhält sich der Kermes, durch Auflösen von Schwefelantimon in kochendem wässrigen Einfachschwefelkalium und Erkalten erhalten. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser theilt er kochendem Wasser Schwefelkalium nebst etwas Schwefelantimon mit, aber auch durch langes Kochen lässt er sich nicht völlig von Schwefelkalium befreien. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 27, 294).

7. Man verwandelt die wässrige Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums durch Kochen mit Antimon in die des Dreifach-Schwefelantimonnatriums und fällt sie durch eine Säure. — Da sich das Fünffach-Schwefelantimonnatrium durch Krystallisiren von allem Arsen befreien lässt, so lässt sich aus ihm und arsenfreiem Antimon ein arsenfreier Kermes darstellen. — Man kocht 100 Th. der krystallisirten Verbindung mit 32 Th. geschlämmtem Antimonpulver und 1000 Th. Wasser im blanken eisernen Kessel unter Ersetzung des Wassers 1 bis 2 Stunden, und sättigt das mit ausgekochtem

Wasser verdünnte Filtrat nicht ganz mit verdünnter Salzsäure. So erhält man 92 Th. schön rothbraunen, oxydfreien Kermes. DUFLOS. — Ist das Fünffachschwefelantimonnatrium nicht durch Umkrystallisiren von anhängendem Natron befreit, oder wird das Gemisch während des Erkaltens der Luft dargeboten, oder wird unausgekochtes Wasser zum Verdünnen des Filtrats oder zum Auswaschen des Kermes angewandt, so kann dieser Kermes Oxyd halten. Wenn man jedoch weniger Salzsäure zufügt, als zur Sättigung des Natrons nöthig ist, so dass es blofs in Zweifach-Hydrothion-Natron verwandelt wird, so ist die Fällung des Kermes dennoch vollständig, und das Hydrothion zersetzt das etwa vorhandene Antimonoxyd in Schwefelantimon. DUFLOS. — Früher filtrirte DUFLOS die kochende Flüssigkeit unter öfterem Umrühren in 640 Th. Wasser, in welchem 16 Th. Kochsalz und 32 Th. Glaubersalz gelöst waren; diese Salze beförderten die Abscheidung des, 40 bis 48 Th. betragenden, Kermes.

Bei den Bereitungen des Kermes (3, 4 u. 5) ist es Regel, die vom niedergefallenen Kermes decanthirte Flüssigkeit mit dem beim vorigen Kochen ungelöst gebliebenen Rückstande wieder zu kochen und zu filtriren, so lange das Filtrat beim Erkalten noch schönen Kermes absetzt. — Bei den Bereitungen (3, 4, 5 u. 6) lässt man gewöhnlich das heifse Filtrat in eine gröfsere Menge warmen Wassers laufen, bei dessen Erkalten sich der Kermes absetzt. — Man wäscht ihn anfangs durch Subsidiren und Decanthiren, später auf dem Filter mit ausgekochtem, noch warmen Wasser, weil lufthaltiges Wasser nach CLUZEL oxydirend wirkt. DUFLOS empfiehlt das Auswaschen mit kochendem Wasser, um das Antimonoxyd, H. ROSE, um das Fünffach-Schwefelantimon-Kalium oder -Natrium auszuziehen; das zuerst ablaufende heifse Waschwasser setzt beim Erkalten Kermes ab, weil das sich dem heifsen Wasser mittheilende Schwefel-Kalium oder -Natrium Schwefelantimon mit sich nimmt. Doch kann kochendes Wasser bei längerer Einwirkung einen Theil des Kermes zersetzen, s. u. Daher wird das heifse Waschen von GAY-LUSSAC u. A. verboten. — LIEBIG digerirt die nach (4, 5 u. 6) erhaltenen Arten von Kermes, um sie von ihrem Gehalt an Schwefelkalium oder Schwefelnatrium zu befreien, mit verdünnter Weinsäure, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Der nach (1) erhaltene Kermes ist eine dichte, rissige Masse von 4,15 spec. Gew. und muschligem Bruche, Grauspiefsglanzerz ziemlich stark ritzend, dunkelbleigrau, in dünnen Stücken mit dunkelhyacinthrother Farbe durchscheinend, von rothbraunem Pulver, welches etwas dunkler ist, als das des gewöhnlichen Kermes. FUCHS. — Kermes (2) ist ein braunrothes, lose zusammenhängendes Pulver. Der Oxyd-haltende Kermes (3, 4 u. 5) erscheint als ein lose zusammenhängendes rothbraunes Pulver, welches beim Reiben auf Papier einen braunrothen Strich gibt (nach dem Waschen mit kochendem Wasser einen schwarzgrauen). LIEBIG. — Der an Fünffachschwefelantimon-Kalium oder -Natrium reiche Kermes (6) trocknet zu harten braunen Massen von muschligem Bruche ein, ein braunes Pulver liefernd. — Oxydfreier Kermes (1 oder 2), nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, verwandelt sich völlig in krystallisch-strahliges graues Schwefelantimon, ein schwärzliches Pulver liefernd. Oxydhaltender gibt eine schlackenartige Masse. FUCHS. Auch kalte Salzsäure verwandelt den Kermes in einigen Tagen in graues Schwefelantimon. PROUST.

Der reine Mineralkermes ist mit Berzelius, H. Rose und Fuchs als amorphes Dreifachschwefelantimon zu betrachten. — Hierfür spricht folgendes: Das graue Schwefelantimon wird durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen zu rothem. Fuchs. — Der aus Antimonoxydsalzen durch Hydrothion gefällte Kermes ist oxydfrei und wasserfrei, und zeigt die Farbe und übrigen Eigenschaften des Kermes. — 153 Th. (1 At.) Antimonoxyd, in einer kochenden Weinsteinlösung gelöst, und durch Hydrothion gefällt, liefern 177,16 Th. im Sandbade getrockneten Kermes, beim Schmelzen unter Verlust von 3,25 Wasser in 173,91 graues Schwefelantimon übergehend. [Es hätten 177 Th. (1 At.) Schwefelantimon erhalten werden müssen; der geringe Unterschied ist von Feuchtigkeit im angewandten Antimonoxyd oder von einigem Verlust bei dem Versuche abzuleiten.] 100 Th. des so erhaltenen im Sandbade getrockneten Kermes, in concentrirter Salzsäure gelöst, und durch Wasser gefällt, liefern 86,7 Th Algarothpulver, während 100 Th. graues Schwefelantimon, auf dieselbe Weise behandelt, 87 liefern. Hiernach ist dieser Kermes Dreifachschwefelantimon, dem eine kleine Menge Hydrothion-Antimonoxyd [oder Wasser] anhängt. R. Phillips (*Ann. Phil.* 25, 378). — 100 Th. aus Brechweinstein durch Hydrothion gefällter Kermes, im Wasserbade getrocknet, schmelzen in einer Glasröhre, die in eine feine Spitze ausgezogen ist, zu grauem Schwefelantimon zusammen, unter Verlust von nur 0,37 ($^1/_3$ Proc.) gelblichem Wasser, etwas Hydrothion und Ammoniak haltend (auch Robiquet, Gay-Lussac und O Henry erhielten beim Erhitzen von Kermes ammoniakhaltendes Wasser; vielleicht zieht der Kermes aus der Luft Ammoniak an). Die Umwandlung in graues Schwefelantimon erfolgt noch weit unter dem Glühpuncte, und pflanzt sich von der am meisten erhitzten Stelle durch die ganze Masse fort; nur das dem Glase Anhängende bleibt zum Theile roth. Gm. — Der aus Brechweinstein durch Hydrothion gefällte Kermes, im Wasserbade getrocknet, verliert beim Schmelzen blofs $^1/_2$ Proc. Hydrothiongas, und ist in graues Schwefelantimon verwandelt. Geiger u. Reimann (*Mag. Pharm.* 17, 132). — Nach Robiquet soll der aus Brechweinstein erhaltene Kermes 10 Proc. Wasser liefern; doch gibt er nicht an, ob und wie der Kermes zuvor getrocknet wurde.

Der nach den Weisen (3, 4 u. 5) erhaltene Kermes enthält veränderliche, oft grofse Mengen von Antimonoxyd (zum Theil in Verbindung mit Kali oder Natron), und kleinere von Fünffach-Schwefelantimon-Kalium oder -Natrium; der nach (6) hält kein Antimonoxyd, aber desto mehr von der letzteren Verbindung, welche ihn missfarbig macht. — Das Antimonoxyd befindet sich im Kermes nicht chemisch mit dem Schwefelantimon verbunden, sondern in Krystallen beigemengt, und lässt sich daher am besten unter dem Mikroskop entdecken. Es hält wenig oder kein Alkali. H. Rose. Nach Liebig ist das Antimonoxyd, wenigstens zum Theil, chemisch mit dem Schwefelantimon verbunden. Doch bemerkt er, dass sich dem Kermes durch langes Waschen alles Antimonoxyd und Antimonoxydalkali entziehen lasse, so dass reines Schwefelantimon bleibt — Schmelzt man oxydhaltigen Kermes in einem Strom von reinem kohlensauren Gas, so gibt die Masse kein rein graues Pulver, sondern dasselbe zeigt einen Stich ins Röthliche oder Bräunliche; doch lassen sich sehr kleine Mengen von Oxyd leichter unter dem Mikroskop, als auf diese Weise entdecken. H. Rose. — Eine kochende Lösung des Weinsteins zieht aus reinem grauen Schwefelantimon und aus oxydfreiem Kermes nur eine Spur Oxyd, so dass sich das Filtrat mit Hydrothion röthet. Aus frischgefälltem, noch feuchten oxydhaltigen Kermes zieht er viel Oxyd, aber nach dem Trocknen nicht viel mehr, als aus oxydfreiem. H. Rose. Nach Buchner und Pagenstecher lässt sich auch aus dem getrockneten und selbst aus dem geschmolzenen

oxydhaltenden Kermes durch Weinstein das Oxyd ausziehen. — Auch an warme Weinsäure und an kalte Salzsäure tritt er das Antimonoxyd ab. — Der oxydhaltende Kermes löst sich im feuchten Zustande nicht völlig in kalter Kalilauge, sondern lässt ein gelbes Gemisch von Antimonoxyd-Kali und Schwefelantimon. Liebig. — Kermes (6), welcher kein Oxyd, aber Fünffach-Schwefelantimonnatrium hält, bei 65° getrocknet, entwickelt bei 140° kein Wasser, aber beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas entwickelt er das Krystallwasser dieser Verbindung, welche übrigens unzersetzt neben dem reducirten Antimon zurückbleibt. Er lässt sich selbst durch längeres Waschen mit heifsem Wasser nicht völlig vom Schwefelsalze befreien. H. Rose. Er löst sich im feuchten Zustande völlig in kalter Kalilauge, und Säuren fällen aus der Lösung Schwefelantimon unter Entwicklung von Hydrothion. Liebig. Er entwickelt beim Erhitzen mit Weinsäure Hydrothion. Liebig.

Nicht mehr haltbar ist die frühere Ansicht, nach welcher der Kermes Hydrothion-Antimonoxyd = $SbO^3, 3HS$ sein sollte, und die ähnliche von Buchner und Gay-Lussac, welche ihn als ein Hydrat des Dreifachschwefelantimons, zum Theil mit Antimonoxyd verbunden, betrachten. Der Kermes müsste dann beim Erhitzen bedeutende Mengen von Wasser liefern.

Da das reine, nach (1 oder 2) erhaltene Dreifachschwefelantimon die rothe Farbe und übrigen Eigenschaften des Kermes besitzt, so sind die nach veränderlichen Verhältnissen vorkommenden Beimengungen und Beimischungen von Antimonoxyd, Antimonoxyd-Alkali, Fünffachschwefelantimon-Kalium oder -Natrium und Wasser nicht als wesentlich zum Kermes gehörig zu betrachten. Sie machen seine Farbe eher schmutziger, als schöner. Nur ertheilen sie, besonders das Antimonoxyd, dem Kermes eine stärkere medicinische Wirkung. Da jedoch der Oxydgehalt sehr veränderlich ist, und selbst dann noch wechseln kann, wenn man nach derselben Vorschrift verfährt, je nach der Temperatur beim Erkalten, jenachdem man den Kermes früher oder später von der Flüssigkeit trennt u. s. w., so frägt es sich, ob nicht der oxydfreie Kermes für den Arzneizweck den Vorzug verdient, da er vermöge seiner feinen Vertheilung und seines amorphen Zustandes, gleich dem ebenfalls oxydfreien Spiefsglanzschwefel, gröfsere Wirksamkeit besitzt, als das graue Schwefelantimon; wollte man diese in einzelnen Fällen noch erhöhen, so liefsen sich bestimmte Mengen von Antimonoxyd oder Brechweinstein beimengen. Hierfür würde der Kermes (2, a und 7) als arsenfrei besser dienen, als der Kermes (2, b); am leichtesten lässt sich jedoch ein solcher oxydfreier Kermes nach Liebig's Weise (II, 766, unten) darstellen.

Analysen des Kermes, meistens älteren Ursprunges, und nicht mehr befriedigend, besonders weil man die Gegenwart des gewässerten Fünffachschwefelantimon-Kaliums oder -Natriums übersah, s. bei Cluzel, Thénard, Robiquet, Buchner, Brandes und O. Henry in den (II, 741) angeführten Abhandlungen.

Analysen von H. Rose. a. Kermes (3), durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhalten, nicht ganz sorgfältig getrocknet. — b. Kermes (3), durch Kochen mit kohlensaurem Kali erhalten. — c. Kermes (4), durch Kochen mit Kalilauge erhalten, kürzer gewaschen = $2SbS^3 + KS, SbS^5 + 2Aq$. — d. Derselbe nach langem Auswaschen mit heifsem Wasser = $9SbS^3 + KS, SbS^5$.

	a		b	c	d
Sb	67,81		69,00	61,91	67,08
S	28,24		28,41	30,26	29,44
Na	1,33	K	2,25	5,66	3,48
HO	2,62			2,17	
	100,00		99,66	100,00	100,00

Zersetzungen des Mineralkermes. Der Kermes zeigt dieselben Zersetzungen, wie das graue Schwefelantimon, nur dass die

auf nassem Wege wegen seiner gröfseren Vertheilung meistens leichter erfolgen, und dass die Beimengung von Antimonoxyd kleine Abänderungen bewirken kann. Er zeigt folgende besondere Erscheinungen: 1. Der oxydfreie Kermes, mit einem glühenden Körper berührt, verglimmt an der Luft zu schwefliger Säure, antimoniger Säure und Antimonoxyd. LIEBIG. — 2. Frischgefällter Kermes, mit viel Wasser bei abgehaltener Luft anhaltend gekocht, zersetzt sich völlig in Hydrothiongas und Antimonoxyd, welches im Wasser gelöst bleibt. Mit viel Wasser übergossen und der Luft dargeboten, verschwindet er nach einiger Zeit völlig, bis auf einige weifse Flocken. GEIGER u. HESSE (*Ann. Pharm.* 7, 19). — Auch A. VOGEL (*J. Pharm.* 8, 148) fand, dass Wasser, wiederholt mit Kermes gekocht, jedesmal Antimonoxyd auszieht. — 3. Aus Brechweinstein durch Hydrothion gefällter Kermes gibt mit wässrigem Ammoniak eine farblose Lösung, welche an der Luft wieder Kermes absetzt. CAPITAINE. 1 Th. Kermes löst sich in 600 Th. wässrigem Ammoniak fast völlig. GAROT. — Oxydhaltender Kermes, z. B. der durch Schmelzen von 100 Th. Schwefelantimon mit 37,5 kohlensaurem Kali nach BERZELIUS Weise (II, 767) erhaltene, löst sich höchst wenig in kaltem oder warmem, verdünntem oder concentrirtem Ammoniak, so dass Säuren nur einen geringen Niederschlag geben. Bei Zusatz von Schwefelmilch erfolgt durch Bildung von Fünffachschwefelantimon die Lösung reichlicher, und Säuren fällen daraus Spiefsglanzschwefel. Daher dient das Ammoniak, um eine Beimengung von Spiefsglanzschwefel zu entdecken. GEIGER. — 4. Frischgefällter noch feuchter Kermes bildet mit Kalihydrat unter Wärmeentwicklung eine citronengelbe Masse, aus welcher Wasser Schwefelkalium, Schwefelantimon und etwas Antimonoxyd-Kali auszieht, während ein gelbes Gemeng bleibt (Kalihaltender Crocus), aus Antimonoxyd-Kali und einer Verbindung von Kermes mit Antimonoxyd bestehend. BERZELIUS. — Aus dem Filtrat fällt 2fach-kohlensaures Kali eine Verbindung von 3 At. Dreifachschwefelantimon mit 1 At. Schwefelkalium, mit Antimonoxyd gemengt, welchem sein Kali durch die Kohlensäure entzogen wurde, als dicken braunen Niederschlag; die übrige Flüssigkeit entwickelt mit Säuren Hydrothion unter Fällung von wenig Spiefsglanzschwefel, durch Einwirkung der Luft erzeugt. Mit einfach-kohlensaurem Kali gesteht die Lösung erst nach einiger Zeit zu brauner Gallerte, unter Abscheidung derselben Verbindung. Diese fällt auch beim Verdünnen mit Wasser häufig gallertartig nieder, weil die auflösende Kraft des Schwefelkaliums auf das Schwefelantimon bei der Verdünnung abnimmt. LIEBIG. — In überschüssiger kalter verdünnter Aetzlauge löst sich der durch Hydrothion aus salzsaurem Antimonoxyd gefällte Kermes sogleich vollständig, weil die Menge des Kali's hinreicht, alles Antimonoxyd zu binden, und die des Wassers, das Antimonoxyd-Kali zu lösen. Die farblose Lösung lässt bei Salzsäure-Zusatz sämmtliches Antimon als Schwefelantimon fallen, ohne Entwicklung von Hydrothion. Auch kohlensaures Ammoniak fällt aus der sehr verdünnten Lösung alles Antimon und allen Schwefel als gelbrothen Kermes; 2fach-kohlensaures Kali oder Natron wirken eben so, nur geben diese einen braunroth gefärbten gallertartigen Niederschlag, aus 3 At. Dreifachschwefelantimon, 1 Schwefelkalium und aus Antimonoxyd bestehend; einfach-kohlensaures Kali oder Natron bewirkt erst nach längerer Zeit gallertartiges Gestehen der Flüssigkeit; der Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung.

Antimonoxyd oder Algarothpulver verwandelt sich in der Lösung des Kermes in Kalilauge unter Aufnahme sämmtlichen Schwefelantimons in eine braune Verbindung von Schwefelantimon, Antimonoxyd und Kali. — Die Lösung zieht aus der Luft begierig Sauerstoff an, setzt glänzende Krystalle von antimonigsaurem Kali ab, und hält jetzt Fünffach-Schwefelantimonkalium. — Kocht man das auf nassem Wege erhaltene Dreifachschwefelantimon mit Kalilauge, so enthält die Lösung dieselben Stoffe, doch eine gröfsere Menge von Schwefelantimon, die sich beim Erkalten in Verbindung mit etwas Schwefelkalium und Antimonoxyd absetzt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert mit 2fach-kohlensaurem Kali einen Niederschlag von Schwefelantimon mit etwas Schwefelkalium, frei von Antimonoxyd. Ganz auf dieselbe Weise verhält sich die durch Behandlung von grauem Schwefelantimon mit Kalilauge erhaltene, und vom Crocus abfiltrirte Lösung. Liebig. — Auch in Natronlauge löst sich der noch feuchte Kermes leicht, der getrocknete viel langsamer zu einer anfangs wasserhellen Flüssigkeit auf, welche sich an der Luft trübt unter Absatz eines grauweifsen Pulvers von antimoniger Säure. Geiger. — In Hydrothion-Ammoniak löst sich der Kermes leicht. Buchner. — Er löst sich nicht in schwefliger Säure. Berthier. — Die Zersetzung mit Kalomel s. bei Quecksilber.

Verbindungen des Dreifachschwefelantimons. — a. Mit Antimonoxyd. — b. Mit basischeren Schwefelmetallen zu *Dreifach-Schwefelantimonmetallen, Hyposulfantimoniten.* In diesen Verbindungen verhält sich das Schwefelantimon als eine sehr schwache Säure. Die Natur liefert vorzüglich Verbindungen des Dreifachschwefelantimons mit Schwefel-Blei, -Eisen, -Kupfer und -Silber, in welchen auf 1 At. Schwefelantimon 1, 1⅓, 1½, 2, 3, 4, 6 oder 9 At. des basischen Schwefelmetalls kommen. In diesen Schwefelsalzen vertreten sich Dreifachschwefelarsen und Dreifachschwefelantimon ohne Aenderung der Krystallform. H. Rose (*Pogg.* 15, 414 u. 587; 28, 435). — Die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Verbindungen mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bilden die gewöhnliche *Spiefsglanzleber, Hepar Antimonii,* welche, wenn sie weniger Schwefelantimon hält, völlig, wenn sie mehr hält, unter Abscheidung eines Theils desselben in heifsem Wasser löslich ist. Hieraus fällt beim Erkalten noch ein Theil als Kermes nieder, der andere ist durch Säuren, selbst Kohlensäure, fällbar.

B. *Vierfach-Schwefelantimon? — Antimoniges Sulfid.* — Man leitet durch die Auflösung der antimonigen Säure oder des antimonigsauren Kali's in Salzsäure Hydrothiongas. Berzelius, H. Rose. — Gelbrothes Pulver, dem Goldschwefel ähnlich. — Wird beim Erhitzen, unter Entwicklung von 1 At. Schwefel, zu grauem Schwefelantimon. Löst sich in kochender Salzsäure, unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Schwefel, zu salzsaurem Antimonoxyd auf. Berzelius. Löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe. Capitaine. — Vielleicht blofs Gemeng von Drei- und Fünf-fachschwefelantimon.

			H. Rose.
Sb	129	66,84	66,14 bis 66,55
4 S	64	33,16	33,86 ,, 33,45
SbS^4	193	100,00	100,00 100,00

C. *Fünffach-Schwefelantimon.* — *Antimonsulfid, Spiefsglanzschwefel, goldfarbiger Spiefsglanzschwefel, Goldschwefel, Sulphur*

Antimonii auratum. — Nur im amorphen Zustande bekannt. — *Bildung* und *Darstellung.* 1. Man versetzt Fünffachchlorantimon mit Wasser und Weinsäure, leitet Hydrothiongas hindurch und sammelt den Niederschlag, H. Rose; oder man leitet Hydrothiongas durch in Wasser vertheilte Antimonsäure. Berzelius. — 2. Man bereitet, wie bei der Darstellung des Kermes, eine wässrige Lösung von einem Schwefelalkalimetall (Kalium, Natrium, Baryum, Calcium) und von Schwefelantimon mit so viel Schwefel, dass die Flüssigkeit neben Einfachschwefelalkalimetall Fünffachschwefelantimon enthält. Es wird daher dem Dreifachschwefelantimon und dem alkalischen Ingrediens entweder beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser noch so viel Schwefel zugefügt, dass sich das Dreifach- in Fünffach-Schwefelantimon verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt jedoch auch beim Aussetzen einer wässrigen Lösung von Dreifachschwefelantimonalkalimetall an die Luft; indem ihr Sauerstoff einen Theil des Alkalimetalls oxydirt, tritt der damit verbunden gewesene Schwefel an das Dreifachschwefelantimon. — Aus der erhaltenen Lösung von Fünffachschwefelantimon-Kalium, -Natrium u. s. w. wird durch Zusatz einer stärkeren Säure das Fünffachschwefelantimon gefällt, während das Schwefelalkalimetall unter Hydrothiongasentwicklung in ein Alkalisalz verwandelt wird. z. B. $3NaS, SbS^5 + 3SO^3 + 3HO = 3(NaO, SO^3) + 3HS + SbS^5$. — Wendet man beim Kochen der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Schwefel an, so kann sich neben dem Fünffachschwefelantimonmetall auch Fünffachschwefelalkalimetall bilden, und eine zugefügte Säure fällt dann aus der erstern Verbindung Fünffachschwefelantimon, aus der letztern Schwefelmilch, welche mit einander einen blasseren Goldschwefel liefern.

a. Methoden, blofs auf nassem Wege. — Man kocht ein ätzendes Alkali mit grauem Schwefelantimon, Schwefel und Wasser und schlägt das Filtrat durch eine Säure nieder, welche mit dem Alkali ein lösliches Salz bildet. — Beim Kochen entsteht antimonsaures Alkali und Fünffachschwefelantimonalkalimetall, und zwar bei Natron nach Mitscherlich auf folgende Weise: $18NaO + 8SbS^3 + 16S = 3(NaO, SbO^5) + 5(3NaS, SbS^5)$. Das gebildete antimonsaure Natron bleibt gröfstentheils ungelöst. Denkt man sich, das Filtrat halte blofs $(3NaS, SbS^5)$, so gibt dieses mit 3 At. oder mehr SO^3, unter Zersetzung von 3 At. HO folgendes: $3(NaO, SO^3) + SbS^5 + 3HS$. Sofern jedoch auch etwas antimonsaures Natron gelöst ist, aus welchem die Schwefelsäure Antimonsäure frei macht, so verwandelt sich diese mit einem Theil des entwickelten Hydrothions in SbS^5.

α. Man kocht 1 Th. graues Schwefelantimon und 1 Schwefel mit Aetzlauge, verdünnt, filtrirt und fällt durch verdünnte Schwefelsäure. Westrumb.

β. 1 Th. Schwefelantimon und 1½ Schwefel werden eben so behandelt, Göttling; (zu blasser Niederschlag).

γ. Man kocht 72 Th. (8 At.) graues Schwefelantimon, 13 Th (16 At.) Schwefel, 48 Th. (18 At.) trocknes kohlensaures Natron und 52 Th. (36 At.) Kalk (18 At. Kalk würden hinreichen, um dem kohlensauren Natron die Kohlensäure zu entziehen; der Ueberschuss des Kalks dient zur Beschleunigung dieser Zersetzung.) Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 19, 458).

δ. Man kann auch nach der Verdrängungsmethode verfahren, ganz wie bei der Bereitung des Kermes (II, 766), nur dass man dem Gemenge von 2 Th. feinem Schwefelantimon, 4 trocknem kohlensauren Kali oder

Natron, 6 gelöschtem Kalk und 8 gewaschenem Sand noch 1 Th. Schwefelblumen zufügt. Das Filtrat, mit Salzsäure gefällt, liefert sehr schönen Goldschwefel, dessen Menge der des angewandten Schwefelantimons fast gleich kommt. MUSCULUS (*J. Pharm.* 22, 241).

ε. Man kocht 1 Th. Schwefelantimon mit 1 Schwefel, 2 Kalk und 8 Wasser 1 Stunde lang unter Ersetzung des Wassers, und fällt das Filtrat durch Salzsäure. Das Ungelöste wird noch 2mal mit Wasser ausgekocht. ABESSER (*Repert.* 9, 274).

ζ. Man sättigt kochende Aetzlauge mit Schwefel, fügt zu der Lösung auf 7 Th. aufgelösten Schwefel 13 Th. gepulvertes metallisches Antimon, kocht ¼ Stunde, verdünnt, filtrirt und fällt durch Schwefelsäure. Dem Spiefsglanzschwefel mengt sich allerdings, von der Zersetzung des unterschwefligsauren Kali's herrührender, Schwefel bei. DUFLOS.

η. Man löst 55 Th. durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit ¼ seines Gewichts Kohle erhaltenes Einfachschwefelkalium in 165 Th. Wasser, kocht mit 40 Th. Schwefel bis zur Lösung, filtrirt von der Kohle ab, kocht mit 64 Th. feingepulvertem metallischen Antimon bis zur völligen Lösung, filtrirt, verdünnt und fällt mit Schwefelsäure. DUFLOS (*Br. Arch.* 29, 94; 31, 94).

b. Methoden, bei welchen das Schwefelantimon zuerst mit einem Alkali-haltenden Körper geglüht wird.

aa. Mit schwefelsaurem Alkali und Kohle. Die Kohle verwandelt das schwefelsaure Alkali in Schwefelmetall; durch nachheriges Kochen mit Wasser und Schwefel wird das Dreifach-Schwefelantimon in Fünffach- verwandelt.

α. Man schmelzt 6 Th. graues Schwefelantimon mit 16 Th. einfachschwefelsaurem Kali und 3 Kohle, kocht die Masse mit 1 Th. Schwefel und ihrer 6fachen Wassermenge, verdünnt, filtrirt, und fällt durch Schwefelsäure. BUCHOLZ, TROMMSDORFF.

β. Man schmelzt unter Umrühren, bei gelinder Hitze, zusammen: 12 Th. Schwefelantimon, 24 Th. 2fach-schwefelsaures Kali und 4½ Kohle, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und filtrirt, salzsauren Baryt nur noch schwach trübt, kocht die Masse mit Wasser und 3 Schwefel einige Minuten, bis die schwarze Farbe der Flüssigkeit gerade hellgelb geworden ist (bei längerem Kochen würde Schwefelantimon gefällt werden), filtrirt und fällt durch Säure. Man erhält 15 Th. Spiefsglanzschwefel. GEIGER (*Repert.* 9, 251).

γ. Man bereitet das krystallisirte Fünffachschwefelantimonnatrium von SCHLIPPE nach einer der (II, 802) angegebenen Weisen, und fällt seine wässrige Lösung durch Schwefelsäure. SCHLIPPE (*Schw.* 33, 323). Man muss die Krystalle in kaltem Wasser lösen, damit der beigemengte Kermes ungelöst bleibe, und filtriren; heifses Wasser löst auch den Kermes und gibt bei der Fällung durch Säure ein dunkleres Präparat. JAHN (*N. Br. Arch.* 22, 43). Man wasche die Krystalle des Schlippeschen Salzes einigemal mit kaltem Wasser, zerreibe sie fein, stelle sie mit der 14fachen Menge kalten Wassers unter öfterem Umrühren 24 Stunden hin, filtrire vom Kermes ab, und fälle; so erhält man einen immer gleich gefärbten Goldschwefel. ARTUS (*J. pr. Chem.* 27, 381).

δ. Man glüht 4 Th. Schwefelantimon mit 16 Schwerspath und 4 Kohle, kocht die Masse mit Wasser und 1 Th. Schwefel, filtrirt, und fällt durch Salzsäure. So erhält man zugleich salzsauren Baryt. LAMPADIUS, TROMMSDORFF (*N. Tr.* 1, 1, 33). Es ist starke und anhaltende Glühhitze nöthig; dem Spiefsglanzschwefel kann, wenn nicht sorgfältig ausgewaschen wird, ein Theil des giftigen salzsauren Baryts beigemengt bleiben.

bb. Man schmelzt Schwefelantimon mit Schwefel und kohlensaurem Alkali, löst in Wasser und fällt das Filtrat

durch Säuren. — Hierbei erfolgt entweder dieselbe Zersetzung in antimonsaures Alkali und Fünffachschwefelantimon-Alkalimetall, wie nach Mitscherlich auf nassem Wege (II, 775); oder es zersetzen sich, wie bei der Kermesbildung, 3KO mit SbS^3 in 3KS und SbO^3, die 3KS nehmen das übrige SbS^3 auf, welches durch den zugefügten Schwefel in SbS^5 übergeht.

Folgende Verhältnisse von grauem Schwefelantimon : Schwefel : kohlensaurem Kali sind empfohlen. 30 : 6 : 24. Berzelius. — 30 : 15 : 90. Wiegleb. — 30 : 30 : 50. Westrumb. — 30 : 60 : 120. Hirsching.

Eigenschaften. Gelbrothes Pulver oder lose zusammenhängende Masse, von sehr schwachem Schwefelgeruch und süfslichem Schwefelgeschmack; schwach brechenerregend.

Sb	129	61,72
5S	80	38,28
SbS^5	209	100,00

Der nach (1) bereitete Spiefsglanzschwefel, mäfsig getrocknet, hält weder Wasserstoff, noch Sauerstoff, sondern 1 At. Antimon auf 5 Schwefel, und liefert daher, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, Antimon, sublimirten Schwefel und Hydrothiongas, aber kein Wasser. H. Rose, Berzelius. — Nach Thénard, Geiger, Buchner dagegen, welche auch Analysen des Spiefsglanzschwefels geliefert haben, hält er gebildetes Wasser, oder dessen Bestandtheile, die sich beim Erhitzen als Wasser entwickeln

Zersetzungen. 1. Er verwandelt sich, bei abgehaltener Luft erhitzt, nach Mitscherlich schon beim Siedpuncte des Schwefels, unter Verlust von 2 At. Schwefel in graues Schwefelantimon. — 2. Er bläht sich auf dem Feuer auf und verbrennt mit Flamme (während der Kermes keine Flamme gibt). A. Vogel. — 3. Im feuchten Zustande einige Tage, im trocknen einige Monate der Luft dargeboten, zersetzt er sich einem sehr kleinen Theile nach unter Bildung von Antimonoxyd, welches sich durch Kochen mit Weinstein ausziehen lasst. Hiervon ist vielleicht die emetische Wirkung des Spiefsglanzschwefels abzuleiten. Otto (*Ann. Pharm.* 26, 88); Jahn (*N. Br. Arch.* 22, 43). — 4. Wässriges Chlor und Salpetersäure färben ihn blasser, wohl durch Oxydation. Pagenstecher (*N. Tr.* 3, 1, 391). — 5. Kalte concentrirte Salzsäure farbt ihn grau. Geiger [wohl durch Umwandlung in graues Schwefelantimon und freien Schwefel]; erhitzte löst ihn zu saurem salzsauren Antimonoxyd unter Entwicklung von Hydrothiongas und Abscheidung von Schwefel. — 6. Reiner Spiefsglanzschwefel löst sich in ungefähr 50 Th. kaltem verdünnten Ammoniak gröfstentheils, in mäfsig erwärmtem völlig. Hält er zu wenig Schwefel, so bleibt Kermes ungelöst, hält er zuviel, so bleibt Schwefel zurück. Bisweilen bleibt auch etwas antimonige Säure im Rückstande. Die gelbe ammoniakalische Lösung setzt bei Säurezusatz, ohne Hydrothionentwicklung, den Spiefsglanzschwefel wieder ab. Geiger (*Mag. Pharm.* 29, 241). Bei der Auflösung in Ammoniak entsteht $3NH^4S, SbS^5$, und es bleibt Antimonsäure (zufällig mit wenig Schwefel gemengt) ungelöst. Rammelsberg. Die Lösung setzt beim Kochen Dreifachschwefelantimon und Schwefel ab. Capitaine. — 7. In kalter Natronlauge löst sich der Goldschwefel schnell zu einer gelben Flüssigkeit. Geiger. Beim Kochen desselben mit Natronlauge

erhält man unter Abscheidung von antimonsaurem Kali eine Lösung von Fünffach-Schwefelantimonkalium. MITSCHERLICH. Er löst sich in mäfsig starker Kalilauge unter Abscheidung von antimonsaurem Kali; aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt 2fach-kohlensaures Kali braunes übersaures Fünffachschwefelantimonkalium (s. dieses); das Filtrat entwickelt mit Säuren noch etwas Hydrothion und lässt noch ein wenig Fünffachschwefelantimon fallen. RAMMELSBERG. Die Lösung in Kalilauge ist anfangs klar, gibt aber über Nacht einen krystallischen Niederschlag. JAHN [von antimonsaurem Kali]. — Kaltes kohlensaures Kali wirkt nicht merklich auf den Spiefsglanzschwefel; aber beim Kochen wirkt es unter Kohlensäureentwicklung wie Kalilauge, und gibt unter Abscheidung von antimonsaurem Kali eine Lösung von Fünffach-Schwefelantimonkalium. — Barytwasser wirkt wie Kalilauge, scheidet jedoch mehr antimonsaures Salz ab; die Lösung hält 3BaS, SbS^5. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 204). — 8. Unter wässrigem salpetersauren Silberoxyd färbt er sich braun und beim Kochen schwarz, indem er sich in ein Gemenge von Fünffachschwefelantimonsilber und Antimonsäure verwandelt. Eben so verhält er sich gegen Kupfervitriol. RAMMELSBERG. — 9. Er zersetzt sich mit Kalomel (s. dieses). — 10. Er tritt an kochenden Schwefelkohlenstoff und an kochendes Terpenthinöl Schwefel ab. Nach MITSCHERLICH entzieht der Schwefelkohlenstoff 2 At. Schwefel und lässt Dreifachschwefelantimon; nach RAMMELSBERG entzieht er bei ¼stündigem Kochen blofs 2 Proc. — 11. Er entwickelt in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche in Weingährung übergehen, Hydrothion. PAGENSTECHER.

Verbindungen. Mit basischeren Schwefelmetallen zu *Fünffach-Schwefelantimonmetallen*, oder *Sulfantimoniaten*. — Man erhält sie: 1. Durch Zusammenschmelzen von Fünffachschwefelantimon, oder von Dreifachschwefelantimon und Schwefel mit einem Schwefelalkalimetall, oder mit Kohle und einem kohlensauren oder schwefelsauren fixen Alkali. Bei stärkerem Glühen ist der Zusatz von Schwefel zu Dreifachschwefelantimon nicht nöthig, weil dasselbe dann in Fünffachschwefelantimon und metallisches Antimon zerfällt. — 2. Durch Auflösen von Fünffachschwefelantimon in wässrigen Hydrothionalkalien. Sind diese 2fach-sauer, so wird die Hälfte des Hydrothions entwickelt. — 3. Durch Auflösen des Fünffachschwefelantimons in einem wässrigen Alkali, auch in kohlensaurem bei Anwendung der Siedhitze. Hierbei entsteht zugleich antimonsaures Alkali, welches gröfstentheils als weifses Pulver niederfällt. — 4. Durch Zersetzung in Wasser gelöster drittel-antimonsaurer Alkalien mit Hydrothion. $3KO,SbO^5 + 8HS = 3KS,SbS^5 + 8HO$. Wendet man einfach-antimonsaure Alkalien an, so fallen ⅖ der Antimonsäure als Fünffachschwefelantimon nieder. — 5. Die Verbindungen mit den schweren Metallen erhält man, indem man zu der überschüssigen Lösung eines Fünffach-Schwefelantimonalkalimetalls allmälig ein gelöstes schweres Metallsalz fügt. Ist das schwere Metallsalz über-

schüssig, so zersetzt sich die gefällte Verbindung des Fünffach-Schwefelantimonmetalls mit dem übrigen Metallsalze, besonders vollständig beim Kochen, und der auf diese Art bei Blei, Kupfer oder Silber entstandene Niederschlag hält 1 At. Antimon, 8 At. anderes Metall, 8 Schwefel und 5 Sauerstoff, und ist wohl als Gemeng von 8 At. Schwefelmetall und 1 Antimonsäure zu betrachten. z. B. bei Blei fällt zuerst $3PbS, SbS^5$ nieder; dieses zersetzt sich mit 5PbO in der Lösung zu $8PbS + SbO^5$. — In der Regel halten diese Verbindungen 3 At. basisches Schwefelmetall auf 1 At. Fünffachschwefelantimon. — Die der Alkalimetalle sind farblos oder gelblich, halten die Glühhitze bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung aus, und lösen sich in Wasser, nicht in Weingeist. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft langsam unter Bildung von kohlensaurem und unterschwefligsaurem Alkali und Fällung von Kermes; alle Säuren, selbst die Kohlensäure, fällen aus ihnen das Fünffachschwefelantimon unter Entwicklung von Hydrothion. Kohlensaures Ammoniak fällt sie nach Liebig nicht, und einfach-kohlensaures Kali oder Natron nicht nach H. Rose, und hierdurch unterscheiden sie sich von den Auflösungen des Dreifachschwefelantimons in Schwefelalkalimetallen. — Die Verbindungen des Fünffachschwefelantimons mit schweren Schwefelmetallen sind gelb, rothgelb, braun oder schwarz, entwickeln, bei abgehaltener Luft geglüht, 2 At. Schwefel und lassen $3MS, SbS^3$, und sind gröfstentheils nicht in Wasser löslich. Rammelsberg.

E. *Antimonoxyd-Dreifachschwefelantimon.* — a. *Regulus Antimonii medicinalis.* — *Rubinus Antimonii.* — Man schmelzt 5 Th. graues Schwefelantimon mit 1 kohlensaurem Kali, und trennt die obere Lage (Dreifachschwefelantimonkalium) von der unteren. Diese ist schwarz, von glänzendem, muschligen Bruche und dunkelrothem Pulver. Sie scheint eine Verbindung von sehr viel Schwefelantimon mit sehr wenig Antimonoxyd zu sein.

b. ***Rothspiefsglanzerz.*** — *Antimonblende.* — Nadeln, von einer schiefen, rhombischen Säule abzuleiten. i : m = 101° 19′. Nach Bernhardi (*Br. Arch.* 21, 4) von der Krystallform des Grauspiefsglanzerzes, und aus diesem durch Zersetzung entstanden. vgl. Blum (*Pseudomorphosen* 172). — Spec. Gew. 4,6; weicher, als Gyps; kirschroth, wenig, mit scharlachrother Farbe, durchscheinend; von Demantglanz. Schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr, zieht sich in die Kohle und verdampft mit starkem Nebel. Entwickelt mit erhitzter concentrirter Salzsäure Hydrothion. Liefert nach H. Rose (*Pogg.* 3, 452), in einem Strom Wasserstoffgas geglüht, Hydrothion, Wasser und Antimon. — Dieselbe Verbindung, 17,94 Proc. Schwefel haltend, jedoch pomeranzengelb, sublimirt sich beim Hinwegleiten von Wasserdampf über glühendes Antimon. Regnault.

Rothspiefsglanzerz.			H. Rose.	Oder:		
3 Sb	387	76,33	75,66 bis 74,45	SbO^3	153	69,82
6 S	96	18,93	20,49 „ 20,49	$2SbS^3$	354	30,18
3 O	24	4,74	4,27 „ 5,29			
$SbO^3, 2SbS^3$	507	100,00	100,42 100,23		507	100,00

c. *Spiefsglanzsafran.* — *Metallsafran, Crocus Antimonii s. Metallorum.*

α. Kalifreier. — 1. Man schmelzt 3 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Dreifachschwefelantimon zusammen, oder Antimonoxyd, antimonige oder Antimon-Säure mit einer angemessenen Menge von Schwefel. Proust. — 2. Man vertheilt frischgefällten Kermes in saurem salzsauren Antimonoxyd und fügt Wasser hinzu, bis das Antimonoxyd niederzufallen anfängt; dieses wird vom Kermes aufgenommen. Berzelius. — Braungelb. Wird durch wässriges Hydrothion oder Hydrothion-Ammoniak in Kermes verwandelt.

β. Kalihaltender. — Zieht man die Masse, welche nach dem Glühen von 1 Th. grauem Schwefelantimon mit ½ bis 1 kohlensaurem Kali oder mit 1 Salpeter erhalten wird, mit heifsem Wasser aus, so bleibt ein gelbbraunes Gemenge von Antimonoxyd-Schwefelantimon mit Antimonoxyd-Kali. Nach Liebig beträgt das Kali 12 bis 16 Proc. — Ein ähnlicher, mehr gelbgefärbter Crocus bleibt zurück beim Behandeln von grauem Schwefelantimon mit kochender oder von rothem mit kalter Kalilauge. — Der Crocus schmilzt beim Erhitzen zu einem klaren gelblichen Glase. Verdünnte Salzsäure zieht das Antimonoxyd-Kali aus, und entzieht dem Antimonoxyd-Schwefelantimon nur einen Theil des Oxyds. Berzelius.

d. *Spiefsglanzglas.* — *Vitrum Antimonii.* — Man röstet Schwefelantimon auf dem eisernen Heerde eines Flammofens unter beständigem Umrühren mit der Krücke bei einer Hitze, bei der es weder schmilzt, noch mit Flamme verbrennt, sondern nur mäfsig raucht, steigert allmälig die Hitze bis zum gelinden Rothglühen, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, und das Schwefelantimon in antimonige Säure verwandelt ist, schmelzt die so erhaltene Spiefsglanzasche, mit ungefähr $\frac{1}{20}$ grauem Schwefelantimon gemengt, in einem bedeckten irdenen Tiegel rasch ein, bis es mit spiegelnder Oberfläche fliefst, und giefst es dann auf eine Marmorplatte oder blankes Kupferblech aus. — 100 Th. Spiefsglanzasche geben mit 3,35 Schwefelantimon ein rothgelbes durchsichtiges, mit 4,39 ein gelbrothes durchsichtiges, mit 5,28 ein hyacinthrothes durchsichtiges und mit 6,69 ein dunkelhyacinthrothes durchscheinendes Glas. Werner (*J. pr. Chem.* 12, 53). — Die antimonige Säure wird durch einen Theil des Schwefelantimons, unter Entwicklung von schwefliger Säure, zu Antimonoxyd reducirt, und vereinigt sich so mit dem übrigen Schwefelantimon. Man kann auch das Rösten unterbrechen, bevor alles Schwefelantimon zerstört ist, und bedarf dann bei der Schmelzung keines Zusatzes desselben; allein dann ist das richtige Verhältniss schwieriger zu treffen. — Man rühre mit einem Pfeifenstiel um, da Eisen in das Glas übergeht. — Nach Proust lässt sich diese Verbindung darstellen durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Antimonoxyd mit 1 Schwefelantimon, oder durch Schmelzen von einer der 3 höheren Oxydationsstufen des Antimons mit

weniger Schwefel, als zur Bildung des Spiefsglanzsafrans erforderlich ist.

Glänzend, bei auffallendem Lichte rothschwarz, bei durchfallendem dunkelhyacinthroth. — Enthält nach PROUST 88,9 Antimonoxyd auf 11,1 Schwefelantimon, nach SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 10, 528) 91,5 Antimonoxyd, 1,9 Schwefelantimon, 4,5 Kieselerde und 3,2 Eisenoxyd. — Tritt an Säuren Antimonoxyd ab; entwickelt mit erhitzter Salzsäure Hydrothiongas. — Lässt sich mit Kieselerde (der Tiegel) und mit Glas zu hyacinthfarbigen Gläsern zusammenschmelzen.

F. *Schwefligsaures Antimonoxyd.* — Man digerirt das Oxyd mit wässriger schwefliger Säure, oder leitet schwefligsaures Gas durch saures salzsaures Antimonoxyd. Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

G. *Schwefelsaures Antimonoxyd.* — Beim Erhitzen des Vitriolöls mit Antimon erhält man schweflige Säure, sublimirten Schwefel, und einen weifsen trocknen Rückstand, welcher wahrscheinlich Salz c ist.

a. *Halb?* — 1. Man behandelt den weifsen Rückstand mit kaltem Wasser, welches Schwefelsäure mit wenig Antimonoxyd entzieht. — 2. Man löst 1 Th. weifsen Rückstand in 2 Th. Wasser und soviel Vitriolöl, wie zur Lösung nöthig ist, und fällt durch Wasser. BRANDES. Weifses Pulver, 3 Proc. Wasser haltend. Verliert beim Kochen mit Wasser die meiste Schwefelsäure, so dass 99 Th. Oxyd blofs noch 1 Th. Schwefelsäure zurückhalten. BRANDES.

b. *Einfach.* — Man schüttelt das gepulverte krystallisirte Salz c mit Weingeist, sammelt das Pulver auf dem Filter und trocknet. BRANDES.

c. *Dreifach.* — 1. Der beim Erhitzen von Antimon mit Vitriolöl erhaltene weifse Rückstand? — 2. Schiefst aus der Lösung des weifsen Rückstandes in überschüssiger Schwefelsäure in kleinen Nadeln an. BRANDES. — Der weifse Rückstand entwickelt beim Glühen schwefligsaures und Sauerstoff-Gas, GAY-LUSSAC, nebst wasserfreier Schwefelsäure, BUSSY; hierbei sublimiren sich oft Nadeln von Antimonoxyd, BUCHOLZ. Er liefert, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, ein Gemenge von Antimon, Schwefelantimon und Antimonoxyd. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 24). Das Salz zerfällt mit Wasser in Salz a oder fast reines Antimonoxyd, je nach der Temperatur.

d. *Uebersaures.* — Die Lösung von c in concentrirter Schwefelsäure.

	At.	a, geglüht.		BRANDES.	At.	b.		BRANDES.	At.	c.		BRANDES.
SbO^3	2	306	88,44	90,72	1	153	79,3	78,10	1	153	56,04	56,4
SO^3	1	40	11,56	9,28	1	40	20,7	21,25	3	120	43,96	43,2
	1	346	100,00	100,00	1	193	100,0	99,35	1	273	100,00	99,6

Vitriolöl löst ein wenig antimonige Säure. BERZELIUS.

Antimon und Selen.

A. *Selen-Antimon.* — Beide Materien vereinigen sich beim Erhitzen leicht und unter, oft bis zum Erglühen gehender, Wärmeentwicklung zu einer bleigrauen, in der Glühhitze schmelzbaren Masse, von krystallischem Bruche, welche sich, an der Luft erhitzt, unter Entweichen von etwas Selen, mit einer glasigen Schlacke bedeckt. Dieselbe Verbindung schlägt Hydroselen-Gas aus dem Brechweinstein nieder. BERZELIUS.

B. *Antimonoxyd-Selenantimon.* — Beide Materien schmelzen leicht zu einer bräunlichgelben, durchscheinenden, glasigen, dem Spiefsglanzglase ähnlichen Masse zusammen. BERZELIUS.

Antimon und Iod.

A. *Dreifach-Iod-Antimon.* — Beide Stoffe vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Wärmeentwicklung und Bildung von Ioddämpfen, und bei gröfseren Mengen unter Explosion. Als einige Unzen des Gemenges in eine Retorte gebracht wurden, erfolgte noch vor Anbringung von Wärme die Zerschmetterung der Retorte unter heftigem Knall und Herausschleudern der Verbindung bis an die Decke des Laboratoriums BRANDES (*N. Br. Arch.* 21, 319). — Die ersten Mengen Antimonpulver, die man zum Iod bringt, machen es flüssig; man fügt dann allmälig Antimon bis zur Sättigung hinzu. SERULLAS (*J. Pharm.* 14, 19). Oder man erhitzt in einer Retorte 129 Th. (1 At.) Antimon mit nicht ganz 378 Th. (3 At.) Iod, und destillirt die Verbindung vom überschüssigen Antimon ab. BRANDES (*N. Br. Arch.* 14, 135; 17, 283). — Krystallisch, braunroth, von zinnoberrothem Pulver, SERULLAS; halb metallglänzend, färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen schwarzroth, wird bei stärkerem Erhitzen weich und schmilzt dann zu einer dunkelgranatrothen Flüssigkeit, entwickelt hierauf erst violettrothe Dämpfe, dann, bei stärkerem Erhitzen, mehr scharlachrothe, und sublimirt sich als ein scharlachrother Ueberzug, oder destillirt als Flüssigkeit über. BRANDES. Die Destillation erfolgt bei mäfsiger Hitze, SERULLAS, nahe über dem Schmelzpunct, BERTHEMOT.

			BRANDES.
Sb	129	25,44	25,5
3 J	378	74,56	
SbJ^3	507	100,00	

Salpetersäure färbt sich mit Iodantimon gelb, wirkt beim Erhitzen heftig ein und macht Iod frei. — Vitriolöl scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit Iod ab. — Salzsäure löst das Iodantimon zu einer gelben Flüssigkeit, welche durch Wasser weifs gefällt wird. — Kaltes wässriges Ammoniak bildet Hydriodalkali unter Abscheidung eines erst gelben, dann gelbweifsen Pulvers. BRANDES. — Wasser zersetzt das Iodantimon in gelbes, pulveriges Antimonoxyd-

Iodantimon, und in eine rothgelbe Flüssigkeit, welche als eine Lösung des Iodantimons in wässrigem Hydriod oder als wässriges saures Hydriod-Antimonoxyd betrachtet werden kann. Hierbei gehen $^2/_3$ des Iods in das Wasser über. SERULLAS. 80-procentiger Weingeist wirkt dem Wasser ähnlich; das durch ihn ausgeschiedene gelbe Pulver beträgt $^1/_4$ des Iodantimons; die rothgelbe Flüssigkeit liefert bei der Destillation freies Iod und eine rothgelbe Flüssigkeit vom Geruch des Meerrettigs, und lässt einen braunrothen Körper, 33,4 Proc. Antimon haltend. BRANDES.

B. *Gewässertes Antimonoxyd-Iodantimon* oder *basisches Hydriod-Antimonoxyd.* — Das sich bei der Zersetzung des Iodantimons durch Wasser ausscheidende blassgelbe Pulver. — Entwickelt, selbst bei einer Hitze getrocknet, bei der es sich zu zersetzen beginnt, bei stärkerm Erhitzen noch Wasser, gibt ein Sublimat von Iodantimon und lässt Antimonoxyd. Verliert bei wiederholtem Auswaschen mit kleinen Mengen Wasser alles Iod. SERULLAS. — Durch kochendes Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr Lackmus-röthend wird, zersetzt es sich bei fortgesetztem Behandeln damit theilweise, und das Wasser setzt beim Erkalten glimmerartige Blättchen ab. Zink und Eisen (Zinn schwierig) reduciren daraus beim Kochen mit Wasser Antimon als schwarzes Pulver. Alkalien und Bittererde, auch im kohlensauren Zustande, bilden unter Abscheidung von Antimonoxyd gelöstes Iodmetall. BERTHEMOT. — BRANDES u. W. BÖTTGER sehen die Verbindung als SbJ^2 an, sofern sie nach ihrer Analyse 61,77 Antimon auf 34,76 Iod halte, und beim Erhitzen in einer engen Glasröhre unter Sublimation von Dreifachiodantimon metallisches Antimon lasse, nur mit einer Spur Oxyd [ich erhielt als Rückstand ein gelbes Glas, aus Antimonoxyd mit wenig Iodantimon bestehend]. Doch geben sie zugleich an, dass diese Verbindung bei der Digestion mit Kali ein völlig weifses Pulver lässt, und dass sie sich in erwärmter Weinsäure völlig löst.

C. *Wässriges Hydriod-Iodantimon* oder *saures Hydriod-Antimonoxyd.* — Die bei der Zersetzung des Iodantimons durch Wasser gebildete rothgelbe Flüssigkeit. Zersetzt man 1 Th. Iodantimon durch 6 Th. Wasser, so hält sie 6,17 Proc. Antimon auf 90,83 Iod; bei stärkerer Verdünnung setzt sie noch ein rothgelbes Pulver ab. Sie liefert bei der Destillation freies Iod und ein rothgelbes, später ein schwarzes Destillat, während rothbraunes Dreifachiodantimon zurückbleibt. BRANDES u. W. BÖTTGER (*N. Br. Arch.* 17, 283).

D. *Iod-Schwefelantimon.* — Man erhitzt ein trocknes, zusammengeriebenes (rothbraun erscheinendes) Gemenge von Iod und gleichviel Schwefelantimon mäfsig in einer im Sandbade befindlichen Retorte, wobei sich die neue Verbindung in rothen Dämpfen erhebt und sublimirt. Auch kann man sublimiren: 24 Th. Antimon mit 9 Schwefel und 68 Iod; oder: 2 Th. Antimon mit 9 Iodschwefel, wobei sich jedoch krystallisirter Schwefel beimengt. — Glänzende, durchsichtige, blutrothe Blätter und Nadeln, in der Wärme schmelzend, bei geringerer Hitze, als das Iod-

antimon, und ohne Zersetzung, in rothen Dämpfen verflüchtigbar. Von unangenehmem Geruch und widrigem, stechenden Geschmack.

			Henry u. Garot.
Sb	129	23,24	23,2
3 S	48	8,65	8,8
3 J	378	68,11	66,4
SbS³,J³ ?	555	100,00	98,4

Zerfällt, an der Luft stark erhitzt, in Iod, Schwefel, schweflige Säure, Antimon und verdampfendes Antimonoxyd. — Löst sich, unter Abscheidung des Iods und zum Theil auch des Schwefels, in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und in Salpetersalzsäure auf. — Wird durch Chlor in Chloriod, Chlorschwefel und Chlorantimon verwandelt. — Hydrothion- und schwefligsaures Gas wirken nicht ein. — Zerfällt im Wasser in sich lösendes Hydriod, während ein pomeranzengelbes Gemenge von Schwefel, Antimonoxyd und wenig Iodantimon ungelöst bleibt. Auf dieselbe Art zieht wässriges Ammoniak Hydriodsäure aus. Eben so Weingeist und Aether, nur dass sie auch etwas Schwefel lösen. Auch fixe Alkalien wirken zersetzend. O. Henry u. Garot (*J. Pharm.* 10, 511; auch *Schw.* 43, 53).

E. *Iodantimon-Schwefelantimon.* — Aus der stark verdünnten Lösung des Iodantimons in Salzsäure fällt Hydrothion ein Gemisch von Iodantimon und Schwefelantimon, aus welchem sich beim Erhitzen das Iodantimon sublimirt. Johnston (*N. Edinb. Phil. J.* 18, 43).

Antimon und Brom.

A. *Dreifach-Bromantimon.* — Das Antimon verbrennt in Berührung mit Brom, indem es sich in glühenden geschmolzenen Kugeln auf dem Brom hin und her bewegt. Balard, Serullas. Man stellt das Bromantimon wie das Bromarsen dar (II, 707), hält jedoch bei der Destillation den Retortenhals warm, dass er sich nicht verstopft. — Farblose, in Nadeln krystallisirte Masse, bei 94° schmelzend, bei 270° kochend. — Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird durch Wasser augenblicklich in wässrige Hydrobromsäure, welche bei grofser Verdünnung gar kein Antimonoxyd mehr enthält, und in basisches Hydrobrom-Antimonoxyd zersetzt. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 38, 322; Ausz. *Pogg.* 14, 112). Das Bromantimon wird durch kalte Salpetersäure nicht zersetzt, durch siedende dagegen in Bromdampf und niederfallendes weifses Pulver (salpetersaures Antimonoxyd); auch das Vitriolöl entwickelt nur in der Hitze Bromdampf. Löwig (*Repert.* 29, 266).

Berechnung nach Serullas.		
Sb	129	35,42
3 Br	235,2	64,58
SbBr³	364,2	100,00

B. *Gewässertes Antimonoxyd-Bromantimon* oder *basisches Hydrobrom-Antimonoxyd.* — Durch Zersetzung des Bromantimons mit Wasser. Bei einer Hitze getrocknet, bei welcher es anfängt sich zu zersetzen, behält es noch Wasser zurück, welches sich bei weiterem Erhitzen neben Bromantimon entwickelt, während Antimonoxyd bleibt. Verliert, wiederholt mit kleinen Mengen von Wasser behandelt, alles Brom. SERULLAS.

Antimon und Chlor.

A. *Dreifach-Chlorantimon.* — *Spiefsglanzbutter, Butyrum Antimonii, Causticum antimoniale.* — 1. Man leitet Chlorgas über erhitztes Schwefelantimon, und trennt den zugleich erzeugten Chlorschwefel vom Chlorantimon durch Verdampfen des erstern bei mäfsiger Wärme. H. ROSE. Die Affinität des Chlorschwefels zum Dreifach-Chlorantimon hindert dasselbe, sich durch Aufnahme von mehr Chlor in Fünffach-Chlorantimon zu verwandeln. MITSCHERLICH. — 2. Man destillirt 3 Th. (1 At.) Antimon mit 8 Th. (beinahe 3 At.) Quecksilbersublimat. BASIL. VALENTINUS. $Sb + 3 HgCl = SbCl^3 + 3 Hg$. Bei nicht sehr mäfsiger Hitze geht auch das Quecksilber in die Vorlage über. — 3. Man destillirt 2 Th. (1 At.) Schwefelantimon mit 5 (besser mit 4,6 Th. = 3 At.) Quecksilbersublimat. $SbS^3 + 3HgCl = SbCl^3 + 3 HgS$. (*Schema* 45). Am Ende des Processes sublimirt sich der *Cinnabaris Antimonii.* — 4. Man destillirt 1 Th. Antimon mit 3 Chlorsilber. MALOUIN. — 5. Man befreit saures salzsaures Antimonoxyd durch massiges Erhitzen in einer Retorte von Wasser und überschüssiger Salzsäure, bis der Rückstand butterartig ist, und destillirt dann bei stärkerem Feuer, bei gewechselter Vorlage, das Chlorantimon über. — GLAUBER wendete hierzu die Auflösung der Spiefsglanzblumen in Salzsäure an. — ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* 4, 165; auch *Schw.* 19, 189) löst hierzu 1 Th. Antimon in 4 Salzsäure und 1 (nach und nach hinzuzufügender) Salpetersäure bei gelinder Wärme auf. (Entweicht beim Abdampfen der Lösung zu viel Chlor, so waltet die Salpetersäure vor, und man muss noch Antimon und Salzsäure zufügen; immer ist es gut, wenn sich auf dem Boden der Retorte noch metallisches Antimon befindet). — GÖBEL (*Br. Arch.* 2, 216) behandelt 1 Th. Schwefelantimon mit 3 Salzsäure von 1,2 spec. Gewicht und ½ Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht, und destillirt gebrochen die vom Schwefel getrennte Auflösung. — BRANDES (*N. Tr.* 3, 1, 261 und *Repert.* 11, 289) behandelt 1 Th. Schwefelantimon zuerst mit 5 concentrirter Salzsäure und 1 Salpetersäure; dann, nach dem Abgiefsen der so erhaltenen Lösung, noch mit ½ Salzsäure und ⅑ Salpetersäure, und destillirt die vereinigten Flüssigkeiten, wo nach der wässrigen Flüssigkeit 1½ Th. Antimonbutter übergehen. — GEIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 126) erhitzen gelinde 1 Th. Schwefelantimon mit 3 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und 0,72 Th. Salpetersäure von 1,171 spec. Gew., bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist, und decanthiren. Ein Ueberschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden, er erzeugt beim Abdampfen Antimonsäure. — LIEBIG löst 1 Th. Schwefelantimon in 3 Th. heifser käuflicher rauchender Salzsäure, verdampft die decanthirte Lösung, bis ein Tropfen derselben auf kaltem Metall erstarrt, bringt sie in die Retorte, und wechselt die Vorlage, sobald das Uebergehende beim Erkalten erstarrt. —

6. Man destillirt schwefelsaures Antimonoxyd, oder Materien, welche dasselbe zu erzeugen vermögen, mit Kochsalz. $SbO^3, 3SO^3 + 3NaCl = SbCl^3 + 3(NaO, SO^3)$ — BERZELIUS dampft Schwefelsäure mit Antimon oder Antimonoxyd zur Trockne ab und destillirt den Rückstand mit der doppelten Kochsalzmenge. — Man destillirt 1 Th. geröstetes Schwefelantimon mit 3 verknistertem Kochsalz und 1½ rauchendem Vitriolöl (*Crell. chem. J.* 6, 76). — GLAUBER und BECHER destilliren 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Kochsalz und 4 gebranntem Eisenvitriol. ROLFINK nimmt gleiche Theile. — Bei allen Destillationen der Spiefsglanzbutter muss der Retortenhals weit sein; verstopft er sich durch die erstarrende Verbindung, so ist diese durch eine daran zu haltende Kohle zu schmelzen.

Durchscheinende, farblose, feste, krystallische Masse, bei 72°, CAPITAINE, zu einem farblosen oder gelblichen Oel schmelzend; siedet bei 197,8°, H. DAVY, bei 230° CAPITAINE; erzeugt an der Luft schwache weifse Nebel; wirkt sehr ätzend.

			J DAVY.	GÖBEL.	H. ROSE.
Sb	129	54,85	60,42	54,98	53,27
3 Cl	106,2	45,15	39,58	45,02	46,73
$SbCl^3$	235,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Zerfällt bei der Destillation mit gleichviel Schwefel (während etwas Spiefsglanzbutter unzersetzt verdampft) in eine übergehende Flüssigkeit [Fünffach-Chlorantimon oder Chlorschwefel?] und in zurückbleibendes graues Schwefelantimon. A. VOGEL (*Schw.* 21, 70). — Entwickelt mit erhitzter Salpetersäure Chlorgas, während ein weifses Pulver (*Antimonsäure*) niederfällt. — Wird nicht durch kaltes Vitriolöl zersetzt; aber durch siedendes in salzsaures Gas und schwefelsaures Antimonoxyd, welches als eine weifse Masse bleibt. A. VOGEL. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelcyankalium Schwefelkohlenstoffdampf, Vierfach-Schwefelantimon und Mellonkalium. LIEBIG. — Zieht aus der Luft allmälig Feuchtigkeit an, und zerfliefst zu einer trüben Flüssigkeit. 100 Th. Dreifachchlorantimon ziehen in 70 Tagen aus ganz feuchter Luft 110 Th. Wasser an, dann nichts mehr; hierbei zerfliefst es zuerst und gibt dann einen weifsen Niederschlag. BRANDES (*Schw.* 51, 437). — Nur wenn es Salzsäure beigemischt enthält, zerfliefst es ohne Trübung. H. ROSE (*Pogg.* 55, 551). Stückchen Dreifachchlorantimons, auf Quecksilber gelegt, drehen sich einige Zeit herum, bis das Quecksilber mit einer Haut von saurem salzsauren Antimonoxyd bedeckt ist. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys* 66, 123). — Mit gröfsern Mengen von Wasser versetzt, zerfällt es ohne bedeutende Wärmeentwicklung in niederfallendes Antimonoxyd-Chlorantimon und in sich auflösendes saures salzsaures Antimonoxyd.

Das Dreifachchlorantimon ist mit Chlorschwefel verbindbar. Es absorbirt kein salzsaures Gas.

B. *Antimonoxyd-Dreifachchlorantimon* — *Algarothpulver, Pulvis Algaroth s. angelicus, Mercurius vitae.* — Fällt beim Hinzufügen von Wasser zu Spiefsglanzbutter oder zu saurem salzsauren Antimonoxyd nieder. Kann auch erhalten werden, wenn

man 1 Th. Spiefsglanzglas mit $3\frac{1}{2}$ Kochsalz, $2\frac{1}{2}$ Vitriolöl und 2 Wasser gegen 12 Stunden lang fast bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit mit so viel Wasser verdünnt, als sie ohne Fällung ertragen kann, filtrirt und dann durch mehr Wasser fällt. SCHEELE, BUCHOLZ. Statt Kochsalz mit Vitriolöl dient auch concentrirte Salzsäure. LIEBIG kocht käufliche concentrirte Salzsäure mit fein gepulvertem Schwefelantimon bis zur Sättigung, fügt so viel Wasser hinzu, dass ein geringer Theil des Algarothpulvers niederfällt, wodurch das in der Flüssigkeit vorhandene Hydrothion als Schwefelantimon mit niedergerissen wird, filtrirt und fällt durch mehr Wasser. Der Niederschlag wird mit sehr wenig haltem Wasser ausgesüfst. Der gleich nach seiner Bildung schön weifse voluminose Niederschlag, sogleich auf dem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, liefert ein Pulver; lässt man ihn aber unter der Flüssigkeit 2 bis 3 Tage stehen, so geht er zu einer grauweifsen, aus kleinen Säulen bestehenden Masse zusammen. Man trocknet die Krystalle zwischen Fliefspapier; beim Waschen mit Wasser werden sie durch Zersetzung ihrer Oberfläche matt. JOHNSTON (*N. Edinb. phil. J.* 18, 40; auch *J. pr. Chem.* 6, 55); MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 59, 220; auch *J. pr. Chem.* 6, 253).

Weifses Pulver, oder feine grauweifse stark glänzende Nadeln, BUCHOLZ (*Taschenb.* 1806, 18), welche nach JOHNSTON u. MILLER schiefe rectanguläre Säulen sind, an den stumpfen Endecken abgestumpft.

			JOHNSTON.	DUFLOS.	BUCHOLZ.	PHILLIPS.
6 Sb	774	77,38	76,82			77,98
3 Cl	106,2	10,62	11,25	10,37	10,05	7,80
15 O	120	12,00				
$SbCl^3,5SbO^3$	1000,2	100,00				

Oder:

			MALAGUTI.	GROUVELLE.
$SbCl^3$	235,2	76,48	74,51	82
$5\,SbO^3$	765	23,52	25,70	18
	1000,2	100,00	100,21	100

JOHNSTON erhielt wahrscheinlich etwas zu viel Chlor, weil er gar nicht auswusch (er betrachtet das Algarothpulver als $2SbCl^3+9SbO^3$); BUCHOLZ und GROUVELLE (*Schw* 33, 431), und besonders PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 406; auch *Br. Arch.* 39, 40) fanden zu wenig Chlor, wohl weil sie zu sehr auswuschen; GROUVELLE's Analyse gibt $SbCl^3,7SbO^3$. — Das Algarothpulver verliert bei 100° nichts am Gewicht, und beim Glühen mit trocknem kohlensauren Natron blofs 0,38 Proc. Wasser. JOHNSTON.

Das Algarothpulver schmilzt beim stärkeren Erhitzen, und zerfällt in überdestillirende Spiefsglanzbutter und zurückbleibendes Antimonoxyd. BERGMAN. Die Krystalle verknistern hierbei. JOHNSTON. Bei stärkerem Glühen in einer Glasröhre verdampft auch das Oxyd, so dass nichts bleibt. H. ROSE. — Beim Glühen mit Schwefel wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure [und Fünffachchlorantimon oder Chlorschwefel?] in 110,5 Proc. graues Schwefelantimon verwandelt. GROUVELLE. Es verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in salpetersaures Antimonoxyd. BUCHOLZ. Es verliert bei fortgesetztem Auswaschen mit heifsem Wasser alles Chlor in Gestalt von

Salzsäure und lässt reines Oxyd. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 12, 79), DUFLOS (*Schw.* 67, 268), MALAGUTI Auch wässrige kohlensaure Alkalien entziehen alles Chlor.

Fällt das Algarothpulver aus einer Flüssigkeit nieder, welche Hydrothion enthält, z. B. aus concentrirter Salzsäure, welche man mit grauem Schwefelantimon erhitzt, und nach dem Abgiefsen mit Wasser verdünnt, so erscheint es als ein voluminoser gelblicher Niederschlag, der unter der Flüssigkeit nach einigen Tagen zu rothen Krystallen zusammengeht. Diese sind Algarothpulver, mit einer veränderlichen, höchstens 2 Proc. betragenden Menge von Schwefelantimon gemischt. MALAGUTI.

C. *Wässriges salzsaures Dreifachchlorantimon* oder *saures salzsaures Antimonoxyd.* — *Liquor Stibii muriatici* der *Pharmac. Bor.* — 1. Man zersetzt Dreifachchlorantimon durch wenig Wasser, und giefst die Flüssigkeit vom erzeugten Algarothpulver ab. Dies war der *Spiritus Vitrioli philosophicus.* — 2. Man löst Spiefsglanzbutter in wässeriger Salzsäure, was ohne alle Fällung erfolgt. — 3. Man löst Schwefelantimon in kochender concentrirter Salzsäure. — 4. Man löst Antimonoxyd, Spiefsglanzglas oder Spiefsglanzsafran in concentrirter Salzsäure und decanthirt oder destillirt. — 5. Man verfährt, wie bei der Darstellung des Dreifachchlorantimons unter (5) angegeben ist, ohne die erhaltene Lösung zu destilliren, oder man destillirt sie, ohne die Vorlage zu wechseln, so dass sich die zuerst übergehende wässrige Salzsäure mit der später erscheinenden Spiefsglanzbutter mischt — 6. Man destillirt Spiefsglanzglas, Spiefsglanzsafran oder Schwefelantimon mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure fast bis zum Glühen der Retorte. z. B.: 1 Th. Spiefsglanzglas, 4 Kochsalz, 3 Vitriolöl, 2 Wasser. GÖTTLING 1 Th. Spiefsglanzsafran, 3 Kochsalz, 2 Vitriolöl, 1 Wasser. PHARMAC BORUSS. edit. 3; 2 Th. graues Schwefelantimon, 3 Kochsalz, 2 Vitriolöl, 2 Wasser; das übergehende Hydrothion fällt aus dem Destillat wieder etwas Schwefelantimon. — 7. Man destillirt 8 Th. Antimon mit 14 Kochsalz, 5 Braunstein, 12 Vitriolöl und 12 Wasser bis zur Trockne. BRANDES.

Gelbliche Flüssigkeit, von 1,35 bis 1,50 spec. Gew., welche, wenn sie concentrirt ist, raucht, und bei stärkerer Verdünnung noch viel Algarothpulver fallen lässt.

D. *Wässrige saure salzsaure antimonige Säure.* — Das Hydrat der antimonigen Säure löst sich ein wenig in concentrirter Salzsäure. Die blassgelbe Flüssigkeit wird durch Wasser in kurzer Zeit weifs gefällt; bei grofsem Ueberschuss von Wasser erfolgt jedoch keine Fällung.

E. *Fünffach-Chlor-Antimon.* — Antimonpulver verbrennt im Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur mit röthlichweifsem Lichte und Funkensprühen zu Fünffachchlorantimon. Es entsteht hierbei nie Dreifachchlorantimon. H. ROSE. — Dreifachchlorantimon absorbirt das Chlorgas, bis es in Fünffachchlorantimon verwandelt ist. LIEBIG. — Man leitet getrocknetes Chlorgas über gepulvertes, gelinde erwärmtes Antimon. *App.* 45, statt d eine tubulirte Retorte, welche Antimon hält, mit Vorlage

versehen. — LIEBIG leitet durch Vitriolöl getrocknetes Chlorgas über Dreifachchlorantimon. — Farblose oder sehr blassgelbe, dünne Flüssigkeit, specifisch schwerer, als Wasser, sehr leicht verdampfbar, an der Luft stark rauchend, von scharf saurem Geruche.

			H. ROSE.
Sb	129	42,16	40,56
5 Cl	177	57,84	59,44
$SbCl^5$	306	100,00	100,00

Das Fünffachchlorantimon verwandelt sich beim Erhitzen, unter Verflüchtigung von Chlor nebst etwas unzersetztem Fünffachchlorantimon, in Dreifachchlorantimon. Die mit Chlor überladene Flüssigkeit fängt bei 24° zu sieden an, lässt bei 140° den ersten Tropfen Fünffachchlorantimon übergehen, und lässt bei 200° einen Rückstand von Dreifachchlorantimon; das übergegangene Fünffachchlorantimon lässt sich durch nochmalige Destillation weiter zersetzen. MITSCHERLICH. — Das Fünffachchlorantimon tritt an einige organische Verbindungen, wie ölbildendes Gas, Chlor ab, wodurch es zu Dreifachchlorantimon wird. — Es verwandelt sich an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit in eine weifse Krystallmasse von gewässertem Fünffachchlorantimon oder krystallisirter salzsaurer Antimonsäure; mit mehr Wasser zerfällt es unter bedeutender Wärmeentwicklung in niederfallendes Antimonsäurehydrat und in wässrige Salzsäure, die nur wenig Antimonsäure gelöst enthalt. H. ROSE.

Gewässertes Fünffachchlorantimon oder *krystallisirte salzsaure Antimonsäure.* — Farblose, durchsichtige rhombische Säulen, mit 2, auf die stumpfen Seitenkanten gesetzten Flächen zugeschärft. *Fig.* 63, ohne p-Fläche. Zerfliefsen an der Luft, ohne milchig zu werden, während bei noch mehr Wasser die Antimonsäure gefällt wird.

Wässrige saure salzsaure Antimonsäure — Das Antimonsäurehydrat bildet mit erwärmter concentrirter Salzsäure eine gelbliche Auflösung, welche sich, mit wenig Wasser gemischt, nach einiger Zeit trübt, aber gar nicht, wenn sie sogleich mit viel Wasser gemischt wird.

F. *Fünffachchlorantimon-Phosphorwasserstoff.* — Das Fünffachchlorantimon verwandelt sich durch Absorption des Phosphorwasserstoffgases unter Bildung einiger Salzsäuredämpfe in einen rothen festen Körper, welcher mit wässrigem Ammoniak leicht entzündliches, mit Wasser und andern wässrigen Flüssigkeiten schwer entzündliches Gas entwickelt. H. ROSE (*Pogg.* 24, 165).

G. *Zweifachchlorschwefel-Fünffachschwefelantimon.* — In einem Strom von Chlorgas bleibt graues Schwefelantimon bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; erwärmt man es aber gelinde an einer Stelle; so verwandelt es sich völlig zuerst in eine braune Flüssigkeit, dann durch Aufnahme von mehr Chlor in ein weifses Pulver. Damit sich dieses durch die

mit der Absorption des Chlors verknüpfte Wärmeentwicklung nicht zersetzt, kühlt man die Röhre durch Anfeuchten mit Weingeist oder Aether ab. So liefern 177 Th. Schwefelantimon 493,2 Th. Verbindung; eigentlich müssten 566,4 Th. erhalten werden; aber durch die Wärme verflüchtigt sich etwas Chlorschwefel und Chlorantimon, und es verwandelt sich ein Theil des Fünffachchlorantimons durch Entwicklung von Chlor in Dreifachchlorantimon. H. Rose.

Weifses, nicht krystallisches Pulver. — Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Chlorschwefel und freies Chlor, und lässt Dreifachchlorantimon. Löst sich in sehr verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, ohne Abscheidung von Antimonsäure oder Antimonoxyd. Zerfällt mit Wasser in Salzsäure, Antimonsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. — Absorbirt Ammoniakgas, $^2/_3$ des angewandten Schwefelantimons betragend. H. Rose (*Pogg.* 42, 532).

			H. Rose.
Sb	129	22,77	25,67
3 S	48	8,48	7,63
11 Cl	389,4	68,75	66,70
$SbCl^5,3SCl^2$	566,4	100,00	100,00

Die Abweichung der Analyse von der Berechnung erklärt sich aus dem bei der Darstellung der Verbindung Angeführten.

H. *Dreifachschwefelantimon-Dreifachchlorantimon.* — Leitet man durch saures salzsaures Antimonoxyd Hydrothiongas, so erfolgt ein lebhaft gelbrother Niederschlag, welcher, noch so gut ausgewaschen, Chlorantimon enthält. Die Verbindung schwärzt sich schon beim mehrstündigen Trocknen im Wasserbade, Chlorantimon entwickelnd; beim stärkeren Erhitzen in der Retorte entwickelt sie, wohl wegen hygroskopischen Wassers, flüssiges saures salzsaures Antimonoxyd und etwas Hydrothion, und lässt 90.08 Proc. Dreifachschwefelantimon. Gm. Auch bei einem Ueberschuss von Hydrothion hält der Niederschlag Dreifachchlorantimon, welches sich beim Erhitzen daraus entwickelt. Johnston (*N. Edinb. Phil. J.* 18, 43). — Nach H. Rose fällt das Schwefelantimon frei von Chlorantimon nieder, wenn man dem sauren salzsauren Antimonoxyd vor dem Durchleiten des Hydrothiongases Weinsäure zufügt. — Der so erhaltene Niederschlag ist mehr braunroth, und hält nach meinen Versuchen nach gutem Auswaschen nur noch eine Spur von Chlorantimon. Duflos (*Schw.* 67, 271) fand darin noch bedeutende Mengen, je nach dem Verfahren $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des Niederschlags betragend, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser nur zum Theil entziehbar, durch Vertheilen in Wasser, durch welches Hydrothiongas geleitet wird, nicht, aber durch Digestion mit Zweifach-Hydrothion-Kali völlig zersetzbar, so dass reiner Kermes entsteht, von welchem sich ein Theil löst.

Dreifachschwefelantimon löst sich reichlich in kochendem sauren salzsauren Antimonoxyd und gibt beim Erkalten gelbe und rothe Krystalle. Liebig.

Antimon und Fluor.

A. *Dreifach-Fluor-Antimon.* — Durch Destillation von Fluorquecksilber mit gepulvertem Antimon. — Bei gewöhn-

licher Temperatur fest, schneeweifs, leichter verdampfbar, als Vitriolöl, weniger leicht, als Wasser. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435). Schiefst beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in farblosen Krystallen an. Vom Geschmacke des Brechweinsteins. Sehr leicht und ohne alle Zersetzung in Wasser löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 34).

B u. C. *Vierfach-* und *Fünffach-Fluorantimon.* — Sind leicht in Wasser löslich, und verbinden sich mit anderen Fluormetallen zu, nicht weiter untersuchten, Doppelverbindungen. BERZELIUS.

Antimon und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Antimonoxyd.* — Antimon wird von concentrirter Salpetersäure schon in der Kälte, von verdünnter erst in der Hitze oxydirt; zugleich wird Wasser zersetzt und salpetersaures Ammoniak gebildet; die überschüssige Säure hält nur wenig Oxyd gelöst, und setzt kleine Krystalle ab; das übrige Oxyd ist mit Salpetersäure zu einem weifsen Krystall-Pulver zusammengetreten, welches sich auch beim Behandeln des Oxyds mit Salpetersäure bildet. — Dasselbe Salz erhält man beim Erhitzen des Antimonoxyds mit Salpetersäure. — Es enthält nach BUCHOLZ 84⅔ Oxyd auf 15⅓ Säure. Es wird bei gelindem Erhitzen zu Antimonsäure, beim Glühen zu antimoniger. Es tritt an Wasser, selbst an kaltes, bei längerem Auswaschen, alle Säure ab, so dass reines Oxyd bleibt. BUCHOLZ (*Taschenb.* 1806, 89), BERZELIUS.

Salpetersäure löst weder antimonige Säure, BERZELIUS, noch Antimonsäure, H. ROSE.

B. *Antimonoxyd-Ammoniak.* — Man übergiefst Antimonoxyd-Chlorantimon mit wässrigem Ammoniak. — Weifses oder grauweifses, körniges Pulver, ein wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

C. *Antimonigsaures Ammoniak.* — Die wässrige Lösung desselben verliert an der Luft Ammoniak und setzt ein weisses Pulver ab, welches *saures antimonigsaures Ammoniak* ist. BERZELIUS.

D. *Antimonsaures Ammoniak.* — Antimonsäurehydrat löst sich in erwärmtem wässrigen Ammoniak; die Auflösung lässt beim Abdampfen *saures antimonsaures Ammoniak* als ein weifses, Lackmus röthendes Pulver fallen, welches beim starken Erhitzen das übrige Ammoniak nebst Wasser entwickelt und Antimonsäure lässt. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelantimonammonium* oder *Fünffachschwefelantimon-Hydrothionammoniak.* — *Ammonium-Sulfantimoniat.* — 1. Man digerirt überschüssiges Fünffach-Schwefelantimon mit wässrigem Hydrothionammoniak, und erhitzt

bis zum anfangenden Kochen. — Auch kann man es mit Ammoniak erwärmen, doch scheidet sich dann ein weifses Pulver ab [antimonsaures Ammoniak?], und die Lösung ist weniger rein. — Die gelbe Lösung lässt sich ohne Zersetzung abdampfen. Säuren fällen aus ihr Spiefsglanzschwefel; auch Weingeist, doch hält der hierdurch gefällte noch Ammoniak. Ein Theil der Lösung, durch Salzsäure zersetzt, liefert auf 209 Th. (1 At.) gefälltes Fünffachschwefelantimon 199 Th. (etwas mehr als 3 At.) Salmiak; also hält die Lösung $3NH^4S, SbS^5$. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 214).

Hierher gehört wahrscheinlich auch folgende Verbindung, welche Kohl jedoch als eine Verbindung von Hydrothionammoniak mit Dreifach-Schwefelantimon betrachtet. Man digerirt frisch gefälltes, noch feuchtes Dreifachschwefelantimon in einer verschlossenen Flasche mit überschüssigem concentrirten Einfach-Hydrothion-Ammoniak, filtrirt nach dem Erkalten, und wäscht das Filtrat mit dem dreifachen Volum absoluten Weingeistes. Dieser fällt die Verbindung völlig, das überschüssige Hydrothion-Ammoniak in der Lösung zurückhaltend, als einen weifsen, bald krystallischen, bald käsigen Niederschlag. Um ihn ganz krystallisch zu erhalten, erhitzt man ihn mit der darüber stehenden Flüssigkeit bis zur Auflösung, wozu oft noch der Zusatz von etwas Wasser nöthig ist, und lässt zum Krystallisiren erkalten. Das Hydrothion-Ammoniak muss in grofsem Ueberschuss vorhanden sein, sonst entzieht der Weingeist einen Theil desselben der Verbindung, die dann gelbroth wird. Die Krystalle lassen sich nur unter der Mutterlauge in einem ganz damit verschlossenen Gefäfse unzersetzt aufbewahren. — Blassgelbe Rhomboeder von stechendem, hepatischen und ekelhaft metallischen Geschmacke. Hält 43,05 Hydrothion-Ammoniak auf 56,95 Schwefelantimon. [Dieses würde sein: $4NH^4S, SbS^3$, was nicht ganz wahrscheinlich ist]. — Das Salz entwickelt bei der Destillation Hydrothion-Ammoniak und Schwefel und lässt graues Schwefelantimon. An der Luft bräunt es sich unter Entwicklung von Hydrothionammoniak um so schneller, je wärmer und feuchter die Luft. Es löst sich in luftfreiem kalten Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, während warmes sogleich zersetzend wirkt, daher sich die Lösung nicht ohne Zersetzung abdampfen lässt. Kohlensäure und andere Säuren fällen aus der Lösung Kermes; auch Weingeist und Aether, welche das Hydrothionammoniak entziehen. Zweifachkohlensaure Alkalien fällen den Kermes erst nach einiger Zeit, einfachsaure noch später. Kohl (*N. Br. Arch.* 17, 267).

F. *Dreifachchlorantimon-Ammoniak.* — Das Dreifachchlorantimon absorbirt Ammoniakgas. Grouvelle. Das feste absorbirt es langsam; schmelzt man es aber im Ammoniakgas bei gelinder Wärme und lässt es darin erkalten, so absorbirt es dasselbe reichlich. Die Verbindung verliert beim Erhitzen alles Ammoniak, so dass reines Dreifachchlorantimon bleibt. Sie zerfliefst auch bei langem Aussetzen an die Luft nicht leicht. H. Rose.

			H. Rose.
NH^3	17	6,74	7,57
$SbCl^3$	235,2	93,26	92,43
$NH^3, SbCl^3$	252,2	100,00	100,00

G. *Fünffachchlorantimon-Ammoniak.* — Das Fünffachchlorantimon absorbirt das trockne Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung, und verwandelt sich in einen braunen Körper, welcher bei gelindem Erhitzen weifs wird, und

sich bei stärkerem, wenn die Luft abgehalten ist, ohne Zersetzung sublimiren lässt. Das Sublimat ist ebenfalls weifs. H. ROSE (*Pogg.* 24, 165). Die Verbindung ist in dem Verhältnisse zusammengesetzt, dass bei ihrer Zersetzung durch Wasser einfach-salzsaures und antimonsaures Ammoniak entstehen muss. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 322). $6\,NH^3,SbCl^5 + 5\,HO = 5\,(NH^3,HCl) + NH^3,SbO^5$.

			PERSOZ.
6 NH^3	102	25	26,05
$SbCl^5$	306	75	73,95
6 $NH^3,SbCl^5$	408	100	100,00

G. *Dreifachchlorantimon-Salmiak* oder *Dreifachchlorantimon-Ammonium.* — Die Lösung von 235,2 Th. (1 At.) Spiefsglanzbutter und 106,8 Th. (2 At.) Salmiak liefert doppelt 6seitige Pyramiden. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 128). — Antimonoxyd löst sich in kalter Salmiaklösung. BRETT (*Phil. Mag. J.* 10, 97).

	Krystallisirt.		Oder:			JACQUELAIN.
2 NH^4Cl	106,8	31,23	2 NH^4	36	10,53	
$SbCl^3$	235,2	68,77	Sb	129	37,72	37,5
			5 Cl	177	51,75	50,8
2 $NH^4Cl,SbCl^3$	342	100,00		342	100,00	

Antimon und Kalium.

A. *Antimon-Kalium.* — 1. 4 Maafse Antimonpulver vereinigen sich leicht mit 1 Maafs Kalium unter Feuerentwicklung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. Erhitzt man Antimon oder geröstetes Schwefelantimon mit gleichviel Weinstein ungefähr 2 Stunden lang in einem verschlossenen Tiegel bis zum starken Rothglühen, so erzeugt sich dieselbe Verbindung, welche ungefähr 5 Proc. Kalium enthält. VAUQUELIN. 3. Man glüht 12 Th. Antimon mit 10 kohlensaurem Kali und 2 Kohle. Bei mehr Kohle erzeugt sich eine schwarze, pyrophorische Masse. SERULLAS. — 4. Man glüht Brechweinstein, den man an der Luft geröstet hat, bis er ins Glimmen gekommen ist, und dann gepulvert hat, für sich, oder ungerösteten Brechweinstein mit $^1/_{10}$ Salpeter. Die Legirung fällt sehr reich an Kalium aus; der ungeröstete Brechweinstein gibt, für sich geglüht, eine schwarze, pyrophorische Masse. SERULLAS. — Unter Steinöl, in gut verschlossenen Gefäfsen aufzubewahren. — Grauweifs, weich, spröde, von feinkörnigem Gefüge; ziemlich leicht schmelzbar. Die Verbindung (4) lässt sich wegen gröfseren Gehalts an Kalium platt schlagen und gibt beim Hämmern viele Funken. — Oxydirt sich schnell an der Luft, und zwar das Pulver unter solcher Wärmeentwicklung, dass sich Papier entzündet. Entwickelt unter Wasser schnell Wasserstoffgas. Dieses ist mit Arsenwasserstoffgas gemengt, wenn das Antimon Arsen enthält. Die kaliumreichere Verbindung dreht sich auf, mit Wasser be-

decktem Quecksilber rasch herum (I, 837). GAY-LUSSAC u. THÉNARD, VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 7, 32), SERULLAS (*J. Phys.* 91, 123).

B. *Antimonoxyd-Kali.* — Antimonoxyd-Chlorantimon, mit wässrigem Kali digerirt, geht zu einem grauweifsen, körnigen Pulver zusammen, das wenig in Wasser löslich ist; auch enthält die überstehende Flüssigkeit etwas Antimonoxyd. Das Pulver löst sich ein wenig in dem kochenden Kali, und schiefst beim Erkalten wieder an, BERZELIUS [in glänzenden, wasserhellen, kleinen Krystallen]. — Reines Antimonoxyd liefert mit Kalilauge dieselbe Verbindung. Nach wiederholtem Auswaschen, wobei sie Kali verliert, hält sie noch 6.35 Proc. Kali und 93.65 Antimonoxyd; sie tritt dann an kochendes Wasser kein Kali mehr ab, sondern löst sich als Ganzes in 425 Th. heifsem Wasser. BRANDES *Schw.* 62, 199) — Das Antimonoxydkali löst sich weniger in concentrirter als in verdünnter Aetzlauge. Die Lösung verwandelt sich an der Luft bald in wässriges kohlensaures Kali, während antimonigsaures Kali anschiefst. Aus kohlensaurem Kali treibt das Antimonoxyd beim Glühen Kohlensäure aus, und bildet, wenn es vorwaltet, eine leicht schmelzbare Verbindung; bei Ueberschuss von kohlensaurem Kali ist sie strengflüssiger, und zerfällt in Antimon und in antimonigsaures Kali. LIEBIG. Das frisch gefällte Oxyd löst sich in gröfsern Mengen von wässrigem Aetzkali und in noch gröfsern von kohlensaurem *Kali*; wird es aber mit weniger Kali behandelt, als zur Lösung nöthig ist, so nimmt es wenig davon auf; nach anhaltendem Waschen mit Wasser hält es blofs noch 1 Proc. zurück. Schmelzt man Antimonoxyd mit kohlensaurem Kali, und kocht mit Wasser aus, so hält das ungelöst bleibende Antimonoxyd etwas mehr Kali zurück, doch in keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse. H. ROSE u. VARRENTRAPP (*Pogg.* 47, 326).

C. *Antimonigsaures Kali.* — a. *Einfach.* — Man schmelzt antimonige Säure mit überschüssigem Kalihydrat oder kohlensauren Kali, zieht das überschüssige Kali mit kaltem Wasser aus, und behandelt dann mit kochendem. Letztere Lösung trocknet beim Abdampfen, ohne etwas Krystallisches zu geben, zu einer gelblichen Salzmasse von alkalischem und metallischen Geschmack ein, welche völlig in Wasser löslich ist (sehr wenig in Kali-haltendem), und aus deren Auflösung andere Säuren, selbst Kohlensäure, in kleinerer Menge einwirkend, b niederschlagen.

b. *Zweifach.* — Weifses Pulver, welchem stärkere Säuren alles Kali entziehen. BERZELIUS.

	At.	a		BERZELIUS.	At.	b	Nach BERZELIUS.
KO	1	47,2	22,67	23,37	1	47,2	12,78
SbO^4	1	161,0	77,33	76,63	2	322	87,22
	1	208,2	100,00	100,00	1	369,2	100,00

D. *Antimonsaures Kali.* — a. *Einfach.* — 1 Th. Antimon oder Schwefelantimon wird mit 6 Salpeter verpufft und mit

kaltem Wasser ausgewaschen; hierauf zieht kochendes Wasser das Salz aus. Die farblose, schwach metallisch, nicht alkalisch schmeckende, und kaum merklich alkalisch reagirende Auflösung bedeckt sich, bis zur Honigdicke abgedampft, mit einer aus kleinen Krystallkörnern bestehenden Haut, und gesteht dann beim Erkalten zu einer weifsen Salzmasse; beim fortgesetzten Abdampfen trocknet sie zu einer honiggelben, durchsichtigen, rissigen Masse aus, die beim völligen Verjagen des Wassers weifs und undurchsichtig wird. Das trockne Salz löst sich langsam in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Aus dieser Lösung fällen Kohlensäure und stärkere, nicht im Ueberschuss einwirkende, Säuren das Salz b. BERZELIUS. Hydrothiongas, durch die wässrige Lösung geleitet, fällt ²/₃ der Antimonsäure als Fünffach-Schwefelantimon, während 3 KS,SbS⁵ gelöst bleibt. RAMMELSBERG.

Wasserfrei.			BERZELIUS.	Krystallischkörnig.			RAMMELSB.
KO	47,2	21,83	20,8	KO	47,2	18,07	17,29
SbO⁵	169	78,17	79,2	SbO⁵	169	64,70	66,15
				5 HO	45	17,23	17,17
KO,SbO⁵	216,2	100,00	100,0	+5 Aq	261,2	100,00	100,61

b. *Zweifach.* — *Antimonium diaphoreticum ablutum, Cerussa Antimonii, Calx Antimonii alba.* — 1. Man trägt ein Gemenge von Antimon oder Schwefelantimon und überschüssigem Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel, glüht die Masse nach dem Verpuffen noch einige Zeit, und kocht sie mit Wasser aus, welches salpetersaures, salpetrigsaures und einfach-antimonsaures Kali (aufserdem bei Anwendung von Schwefelantimon schwefelsaures und bei Gehalt an Arsen arsensaures Kali) auszieht, und das Salz b zurücklässt. Diesem ist Blei-, Eisen- und Kupfer-Oxyd beigemengt, wenn sich diese Metalle im angewandten Antimon vorfanden; aufserdem hält es um so mehr Antimonoxyd-Kali (durch Essigsäure ausziehbar) und antimonigsaures Kali, je weniger Salpeter man anwandte und je kürzer man glühte. O. FIGUIER. — 2. Man verpufft ein Gemenge von 1 Th. nach LIEBIG gereinigtem (II, 743) Antimon und 3 Salpeter, erhält den Tiegel 1½ Stunden im Glühen, vertheilt die erkaltete zerriebene Masse in 4 Th. Wasser, decanthirt dieses, kocht den Rückstand 3mal mit 4 Th. Wasser aus, wäscht das Ungelöste, welches unreines Salz b ist, noch mit kochendem Wasser aus, und fällt aus den Lösungen in kochendem Wasser, welche das Salz a halten, durch kohlensaures Gas das Salz b, in weifsem, völlig reinem Zustande. O. FIGUIER (*J. Pharm.* 25, 92; auch *Ann. Pharm.* 30, 238). Statt der Kohlensäure dient auch Essigsäure, in so kleiner Menge zugefügt, dass die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirt, BUCHNER; bei dem geringsten Ueberschuss derselben fällt die Antimonsäure fast frei von Kali nieder. FIGUIER. — Indem die *Pharm. Bor.* das mit Salpeter geglühte Antimon mit Wasser und überschüssiger Schwefelsäure kocht, ist ihr Präparat blofs Antimonsäurehydrat. — Wenn man Antimonsäure auch mit sehr überschüssiger

Kalilauge einkocht und glüht, so bleibt beim Auflösen in kochendem Wasser etwas zweifachantimonsaures Kali ungelöst. BUCHNER (*Repert.* 66, 168). Antimonsäure, mit Kalilauge gekocht, nimmt zwar Kali auf, löst sich aber auch bei grofsem Ueberschuss von Kali und Wasser nicht völlig. H. ROSE (*Anal. Chem.*). — Weifses Pulver.

		Geglüht.	BERZELIUS.			Ungeglüht.	GUIBOURT.
KO	47,2	12,26	10,2	KO	47,2	10,75	10,97
$2\ SbO^5$	338	87,74	89,8	$2\ SbO^5$	338	76,96	76,73
				6 HO	54	12,29	12,30
$KO,2SbO^5$	385,2	100,00	100,0	+ 6 Aq	439,2	100,00	100,00

E. *Dreifach-Schwefelantimonkalium.* — *Spiefsglanzleber, Hepar Antimonii.* — Einfachschwefelkalium lässt sich mit Dreifachschwefelantimon nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Man erhält diese Verbindungen durch Glühen von Anderthalbschwefelantimon mit schwefelsaurem Kali und Kohle; oder mit kohlensaurem Kali und Kohle, z. B. die Schlacke von der Bereitung des Antimons mit schwarzem Fluss (II, 742, 2); oder blofs mit kohlensauremKali, wobei zugleich Antimonoxyd-Kali, oder, bei vorherrschendem Schwefelantimon, Antimonoxyd-Schwefelantimon entsteht. vgl. (II, 762).

a. 177 Th. (1 At.) graues Schwefelantimon mit 485 Th. (ungefähr 9 At.) Einfachschwefelkalium zusammengeschmolzen, liefern eine Leber, die nach dem Ausgiefsen beim Erkalten zerspringt, von graugelbem Pulver. KOHL.

b. Wirkt überschüssiges kohlensaures Kali auf Schwefelantimon, so entsteht (neben Antimonoxyd-Kali) eine Verbindung von 1 At. Dreifachschwefelantimon mit 2 At. Einfachschwefelkalium. BERZELIUS. $7(KO,CO^2) + 5\,SbS^3 = 2\,(2\,KS, SbS^3) + KO,2SbO^3 + 7\,CO^2$.

c. Beim Schmelzen von 3 Th. kohlensaurem Kali mit 8 Schwefelantimon entsteht eine Verbindung von 1 At. Dreifachschwefelantimon mit 1 At. Einfachschwefelkalium, als eine leberbraune, leicht schmelzbare Masse. BERZELIUS. $7\,(KO,CO^2) + 8\,SbS^3 = 6\,(KS,SbS^3) + KO,2SbO^3 + 7\,CO^2$.

d. 1 Th. kohlensaures Kali liefert mit 16 Schwefelantimon eine stahlgraue, spröde Masse, von muschligem, metallglänzenden, nicht krystallischen Bruche und dunkelbraunem Pulver. BERZELIUS. Hier entsteht neben dem Regulus Antimonii medicinalis (II, 779) eine Verbindung des Schwefelkaliums mit sehr überschüssigem Schwefelantimon.

Alle Spiefsglanzlebern sind braun, schmelzen leicht, und erstarren, auf eine flache Unterlage ausgegossen, beim Erkalten unter starkem Zusammenziehen, Knistern und Zerfahren. vgl. MARX (*Schw.* 59, 251) — Bei abgehaltener Luft stärker geglüht, gehen sie zum Theil, unter Ausscheidung metallischen Antimons, in Verbindungen von Einfachschwefelkalium mit Fünffachschwefelantimon über, so dass ihre Lösung in Wasser bei Säurezusatz zuerst Kermes, hierauf den helleren Spiefsglanzschwefel absetzt. H. ROSE. — An der

Luft geglüht, verbrennen sie unter Ausstofsen eines weifsen Rauchs. Sie färben die Haut braun (durch Crocus), werden an der Luft schnell feucht und zerfallen in Wasser in sich auflösendes Schwefelkalium, durch dessen Vermittlung ein Theil des Schwefelantimons gelöst wird, und in ungelöst bleibendes Schwefelantimon, zum Theil mit Antimonoxyd-Schwefelantimon oder Antimonoxyd-Kali gemengt. Nur die an Schwefelkalium reiche Verbindung a löst sich nach Kohl fast vollständig.

Wässriges Dreifach-Schwefelantimonkalium oder *Hydrothion-Antimonoxyd-Kali.* — 1. Durch Auflösen der Spiefsglanzleber in Wasser. — 2. Durch Auflösen von Schwefelantimon oder Antimonoxyd in wässrigem Hydrothion-Kali. Aus Zweifach-Hydrothion-Kali wird hierbei Hydrothiongas ausgetrieben; 1 At. Hydrothionkali löst nicht $^1/_2$ At. Schwefelantimon. Berzelius. Sättigt man wässriges Hydrothionkali in der Hitze mit Kermes, so bleiben nach dem Erkalten 177 Th. (1 At.) Schwefelantimon in Verbindung mit 485 (9 At.) Einfachschwefelkalium gelöst. Kohl. — 3. Durch Auflösen von Schwefelantimon in kochender Kalilauge. Hierbei entsteht zugleich Antimonoxyd-Kali (II, 765). — Je concentrirter und heifser die alkalische Flussigkeit, desto mehr Schwefelantimon löst sich, welches dann beim Verdünnen oder Erkälten zum Theil niederfällt, so dass eine gallertartige Masse entstehen kann. Ueberschuss von freiem Kali hindert die Abscheidung beim Erkalten. Berzelius. — Die Lösung setzt an der Luft Kermes ab, und wird zum Theil in eine Lösung von Fünffach-Schwefelantimonkalium verwandelt. Berzelius. [Der Absatz des Kermes ist von der Kohlensäure der Luft abzuleiten; die Bildung des Fünffachschwefelantimonkaliums daher, dass ein Theil Kalium durch den Sauerstoff der Luft zu Kali wird, und der damit verbunden gewesene Schwefel an das Dreifachschwefelantimon tritt.] Die sehr blassgelbe Lösung der Spiefsglanzleber a in Wasser, oder des Kermes in wässrigem Schwefelkalium, bis zum Syrup abgedampft, liefert wasserhelle, sternförmig vereinigte rhombische Blättchen und platte Nadeln, die sich durch gelindes Erwärmen in einer Chlorcalcium haltenden Glocke trocknen lassen, von ekelhaft bitterlichem, alkalischen und hepatischen Geschmacke. Sie werden bei starkem Erhitzen unter Verlust von Wasser undurchsichtig, und verwandeln sich in braune Spiefsglanzleber, welche sich, bis auf eine geringe Trübung, wieder in Wasser löst. — Die Krystalle lösen sich in Salzsäure fast ohne alles Opalisiren. Sie geben mit Wasser eine farblose Lösung. Aus dieser fällen Säuren, auch Kohlensäure und 2fachkohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron, unter Freiwerden von Hydrothion, gelbrothes Schwefelantimon; einfachkohlensaures Kali oder Natron dagegen gibt einen kermesfarbigen Niederschlag. Auch an der Luft setzt die Lösung amorphes Schwefelantimon ab. Kocht man sie mit mehr Kermes, so nimmt sie so viel davon auf, dass sie beim Erkalten zu einem braunen Magma erstarrt. Absoluter Weingeist löst die Krystalle nicht, und fällt aus ihrer wässrigen Lösung einen Theil des Salzes in öl-artigen Tropfen; wasserhaltiger Weingeist löst um so mehr, je mehr Wasser er enthält. Kohl (*N. Br. Arch.* 17, 259). — Es bleibt auszumitteln, ob diese Krystalle nicht gewässertes Fünffachschwefelantimonkalium sind.

F. *Fünffach-Schwefelantimonkalium.* — Ebenfalls eine Art von *Spiefsglanzleber.* — 1. Man verfährt, wie bei der Bereitung des Dreifach-Schwefelantimonkaliums, setzt jedoch zu

dem Gemenge vor dem Schmelzen eine hinreichende Menge von Schwefel. — 2. Man schmelzt Dreifachschwefelantimon mit Kohle und zweifachschwefelsaurem Kali. — 3. Man schmelzt es mit Dreifach- bis Fünffach-Schwefelkalium. — 4. Man setzt das Dreifach-Schwefelantimonkalium einer heftigern Glühhitze aus, wobei sich Antimon abscheidet — Die Eigenschaften und chemischen Verhältnisse dieser Verbindung sind denen der vorigen ähnlich; doch scheidet sich bei ihrer Lösung in Wasser kein Fünffachschwefelantimon ab, sondern nur das etwa noch beigemengte Dreifachschwefelantimon.

Gewässertes Fünffach-Schwefelantimonkalium oder *Hydrothion-Antimonsäure-Kali.* — 1. Man kocht 11 Th. geschlämmtes graues Schwefelantimon mit 6 kohlensaurem Kali, 1 Schwefelblumen, 3 gebranntem, vorher gelöschten Kalk und 20 Th. Wasser 2 Stunden lang, oder stellt das Gemenge 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche unter öfterm Schütteln zusammen, filtrirt, wäscht aus, dampft das Filtrat ab und erkältet. Liebig (*Handwörterb* 1, 434). — 2. Man schmelzt, wie bei der Bereitung des Spiefsglanzschwefels (II, 776, β), zweifachschwefelsaures Kali mit grauem Schwefelantimon und Kohle, kocht die gepulverte Masse mit Wasser und Schwefel, und dampft das Fitrat bis zu dünner Syrupdicke ab. Geiger (*Mag. Pharm.* 29, 236). — 3. Man schmelzt einfachschwefelsaures Kali mit grauem Schwefelantimon, Kohle und Schwefel, löst in Wasser und filtrirt. Die Ausbeute ist hier geringer, als nach Weise (1). Rammelsberg. — 4. Man kocht Dreifach-Schwefelantimonkalium mit Wasser und Schwefel. — Die hinreichend abgedampfte Lösung liefert in der Ruhe farblose, körnige, zerfliefsliche Krystalle, oder gesteht nach zu starkem Abdampfen zu einer strahligen Masse. Geiger. Die Krystalle sind gelblich; sie schmelzen beim Erhitzen und lassen unter Wasserverlust eine braune Masse. Sie zerfliefsen schnell an der Luft und bedecken sich mit Kermes. Rammelsberg.

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
3 KS	165,6	36,35	36,679
SbS5	209	45,87	45,167
9 HO	81	17,78	18,154
3 KS,SbS5 + 9 Aq	455,6	100,00	100,000

Löst man Spiefsglanzschwefel in mäfsig concentrirter Kalilauge und fällt nach der Verdünnung mit Wasser durch kohlensaures Ammoniak oder 2fach-kohlensaures Kali, so erhält man einen kermesfarbigen Niederschlag, welcher nach anhaltendem Auswaschen und Trocknen bei 100° enthält: Kalium 3,06, Antimon 55,40, Schwefel 39,45 (Verlust 2,09). Rammelsberg. Dieses ist ungefähr $KS,6SbS^5$, doch gibt die Analyse etwas zu viel Schwefel.

G. *Verbindung von Fünffach-Schwefelantimonkalium mit antimonsaurem Kali.* — Spiefsglanzschwefel löst sich in mäfsig concentrirter Kalilauge, unter Abscheidung eines

schweren weifsen Pulvers, welches 2fach-antimonsaures Kali ist; das Filtrat liefert beim Abdampfen farblose lange Nadeln, an der Luft nicht zerfliefsend, aber einen braunen Ueberzug erhaltend. Das Salz bildet sich auch beim Kochen von Dreifach-Schwefelantimon mit Schwefel, kohlensaurem Kali, Kalk und Wasser. — Das Salz verliert sein Krystallwasser erst über 100°, färbt sich gelb, und schmilzt zu einer rothbraunen, nach dem Erkalten pomeranzengelben Masse. Säuren scheiden daraus unter sehr schwacher Hydrothionentwicklung ein Gemenge von Spiefsglanzschwefel und Antimonsäure oder 2fach-antimonsaurem Kali ab. Kaltes Wasser löst es nur theilweise unter Rücklassung eines weifsen Pulvers von einfach-antimonsaurem Kali; kochendes Wssser löst es vollständig; fällt man aus letzterer Lösung die Antimonsaure durch salzsauren Baryt, so gibt das Filtrat mit Säuren unter Entwicklung von Hydrothion einen Niederschlag von reinem Spiefsglanzschwefel. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSB.	Oder:		
4 K	156,8	23,03	22,60	3 KS	165,6	24,32
2 Sb	258	37,90	37,80	SbS^5	209	30,70
8 S	128	18,80	18,20	KO	47,2	6,93
6 O	48	7,05		SbO^5	169	24,83
10 HO	90	13,22	13,30	10 HO	90	13,22
$3KS,SbS^5+KO,SbO^5+10Aq$	680,8	100,00			680,8	100,00

H. *Dreifach-Chlorantimonkalium.* — Die wässrige Lösung von 2 At. Chlorkalium und 1 At. Dreifachchlorantimon liefert schiefe rhomboidische Säulen. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 128).

			JACQUELAIN.	Oder:		
2 K	78,4	20,39	20,2	2 KCl	149,2	38,81
Sb	129	33,56	32,8	$SbCl^3$	235,2	61,19
5 Cl	177	46,05	46,3			
$2KCl,SbCl^3$	384,4	100,00	99,3		384,4	100,00

Antimon und Natrium.

A. *Antimon-Natrium.* — a. 4 Maafse Antimonpulver vereinigen sich mit 1 Maafs Natrium erst etwas über dem Schmelzpuncte des Antimons unter Feuerentwicklung. — Sehr spröde, auf dem Bruche dem Glockengute ähnliche Mischung, die sich schnell an der Luft zersetzt, und die stark mit Wasser und wässrigen Sauren aufbraust. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

b. Glüht man Antimon mit gleichviel weinsaurem Natron in einem verschlossenen Tiegel einige Stunden lang heftig, so erhält man eine grauschwarze Masse, welche sich an der Luft entzündet, und welche das Wasser zersetzt. Auch gibt Antimon mit Seife, oder 8 Antimon, mit 4 kohlensaurem Natron und 1 Kohle geglüht, eine ähnliche Legirung. SERULLAS.

B. *Antimonoxyd-Natron.* — 1 At. Antimonoxyd mit überschüssigem kohlensauren Natron geglüht, treibt 1 At. Kohlensäure aus; es entsteht also NaO,SbO^3. Mitscherlich. Wasser entzieht der Verbindung den gröſsern Theil des Natrons. Mitscherlich, H. Rose. Die Lösung des Antimonoxyds in Natronlauge setzt an der Luft nach einiger Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron ab. Mitscherlich.

C. *Antimonigsaures Natron.* — In Wasser löslich. Berzelius.

D. *Antimonsaures Natron.* — a. Uebersättigt man seine wässrige Lösung mit Natronlauge, so schieſst es in, oft kurzen, tafelförmigen, gerade abgestumpften, quadratischen Säulen an. Hält die Lösung zugleich Antimonoxyd-Natron, so bleibt dieses gelöst. Mitscherlich. — b. Das antimonsaure Natron ist in Wasser fast unlöslich. Eine Lösung des antimonsauren Kalis fällt daher aus Natronsalzen nach einiger Zeit krystallisches antimonsaures Natron, frei von Kali. 1 Th. Natronsalz in 350 Wasser gelöst, gibt noch diesen Niederschlag; sogar wenn die Lösung neben 1 Th. kohlensaurem Natron 100 Th. kohlensaures Kali hält; jedoch ist das antimonsaure Natron in einem groſsen Ueberschuss von kohlensaurem Kali ein wenig löslich. Fremy (*Compt. rend.* 16, 187; auch *N. J. Pharm.* 3, 97; auch *J. pr. Chem.* 29, 86). — Das antimonsaure Natron löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, und schieſst daraus beim Erkalten in wasserhellen *glänzenden* Krystallkörnern an. Gm.

Vor dem Löthrohre geben alle 3 Oxyde des Antimons mit kohlensaurem Natron ein in der Hitze klares, farbloses, in der Kälte weiſses Glas. Berzelius.

E. *Borax* löst vor dem Löthrohre viel antimonige Säure auf zu einem klaren, in der Hitze gelben Glase, welches, wenn es viel antimonige Säure enthält, in der innern Flamme durch Reduction von Antimon grau wird. Berzelius.

F. In *Phosphorsalz* löst sich die antimonige Säure zu einem klaren, farblosen Glase auf, welches in der äuſsern Flamme gelblich erscheint, so lange es heiſs ist, und welches bei Gegenwart von Eisenoxyd roth wird. Berzelius.

G. *Dreifach-Schwefelnatrium.* — Ebenfalls *Spieſsglanzleber.* — a. 177 Th. (1 At.) graues Schwefelantimon, mit 355 Th. (9 At.) Einfachschwefelnatrium und 15 bis 17 Th. Antimon bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen, liefert eine leberbraune Masse. Kohl. — b. 15 Th. Schwefelantimon, mit 10 geschmolzenem Glaubersalz im verschlossenen Kohlentiegel der Weiſsglühhitze ausgesetzt, liefern, neben 0,5 metallischem Antimon, (weil ein Theil der Verbindung verdampfte, nur) 17 einer rothbraunen, nicht metallglänzenden, dichten Masse, von glänzendem Bruche. Dieselbe zerflieſst an der Luft und zerfällt mit kochendem Wasser in zurückbleibenden Kermes und in eine braune Lösung. Berthier.

Wässriges Dreifach-Schwefelantimonnatrium oder *Hydrothion-Antimonoxyd-Natron*. — 177 Th. durch Fällung erhaltenes Dreifach-Schwefelantimon brauchen 355 Th. in Wasser gelöstes Schwefelnatrium zur Lösung. Die Lösung wird durch Kochen bereitet, aber bei diesem Verhältniss scheidet sich beim Erkalten kein Schwefelantimon ab. Kohl. Die Lösung gibt mit einfach kohlensaurem Kali oder Natron einen braunrothen Niederschlag. H. Rose. Die Lösung des Dreifach-Schwefelantimons in kochendem kohlensauren Natron setzt an der Luft nach längerer Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron ab, durch Kermes verunreinigt. Mitscherlich.

Die Krystalle, welche man aus solchen Lösungen erhalten hat, scheinen nicht gewässertes Dreifach-, sondern gewässertes Fünffach-Schwefelantimonnatrium (Schlippe's Salz) zu sein: Pagenstecher (*Repert.* 14, 112) glühte 2 Th. graues Schwefelantimon mit 4 trocknem schwefelsauren Natron und 1 Kohle, löste die Masse in 15 Th. kochendem Wasser, und bewirkte die Krystallisation durch Erkälten oder Weingeistzusatz. Die wasserhellen Krystalle gaben mit Säuren keinen Kermes, sondern Goldschwefel; ihre Lösung vermochte keinen Schwefel weiter aufzunehmen. — Kohl (*N. Br. Arch.* 17, 263) löste die durch Zusammenschmelzen bei gelinder Hitze aus 177 Th. Dreifachschwefelantimon, 17 Antimon und 355 Einfachschwefelnatrium erhaltene Leber in möglichst wenig kochendem Wasser, unter Zusatz von Antimonpulver, und liefs das Filtrat zum Krystallisiren erkalten. Oder er kochte 177 Th. auf nassem Wege dargestelltes Dreifachschwefelantimon mit 355 Th. Einfachschwefelnatrium, Wasser und etwas Antimonpulver. So erhielt er blassgelbe regelmäfsige Tetraeder, 20,9 Proc. Einfachschwefelnatrium, 44,4 Dreifachschwefelantimon und 34,7 Wasser haltend. Sie verloren beim Erhitzen Wasser, und liefsen einen gelbbraunen Rückstand. Sie lösten sich in heifser concentrirter Salzsäure bis auf eine Spur Schwefel. Ihre wässrige Lösung nahm beim Kochen viel Kermes auf, der beim Erkalten wieder niederfiel Sie setzte an der Luft Kermes ab; sie gab mit Säuren, auch mit Kohlensäure und zweifach-kohlensauren Alkalien, sogleich einen Niederschlag von Schwefelantimon; mit einfach-kohlensaurem Kali oder Natron erst nach einiger Zeit einen kermesfarbigen u. s. w. Kohl vermuthet selbst, dass dieses Salz etwas vom Schlippe'schen Salze beigemischt enthalte. Aber nach Kircher's Versuchen (*Ann. Pharm.* 31, 341) besteht es fast ganz aus diesem. Er kochte 2 Th. gewässertes oktaedrisches Einfachschwefelnatrium (II, 95) bei abgehaltener Luft mit etwas Antimonpulver, hierauf mit 1 Th. auf nassem Wege erhaltenem Dreifachschwefelantimon bis zur völligen Lösung, wobei sich metallisches Antimon abschied, dessen Menge beim Erkalten noch bedeutend zunahm, und bedeckte das Filtrat mit einer Schicht Weingeist. So erhielt er dieselben Tetraeder. Sie enthielten 23,60 Einfachschwefelnatrium, 41,50 Schwefelantimon und 35,18 Wasser; aber das Schwefelantimon, in Wasserstoffgas geglüht, lieferte 25,5 Proc. des Salzes metallisches Antimon, woraus hervorgeht, dass es Fünffachschwefelantimon war neben einer sehr geringen Menge von Dreifach-. Uebrigens zeigte das Salz die von Kohl angeführten Verhältnisse, und löste sich gleich diesem in heifser concentrirter Salzsäure unter Abscheidung von wenig Schwefel.

Ein anderes von Kohl dargestelltes Salz soll freier von Schlippeschem Salze sein. Man erhält es nach ihm, wenn man das Gemenge von 177 Th. Schwefelantimon und 354 Schwefelnatrium stärker, bis zum glühenden Flusse, erhitzt, und die Masse wie oben, bei möglichster Abhaltung der Luft, mit Wasser behandelt. Es sind wasserhelle, sternförmig vereinigte Säulen, welche 34 Proc. Schwefelnatrium, 25 Schwe-

felantimon und 41 Wasser halten, und sich in concentrirter Salzsäure fast ohne alles Opalisiren lösen und an der Luft zerfliefsen, übrigens ungefähr dieselben Verhältnisse zeigen, wie das tetraedrische Salz.

H. *Fünffach-Schwefelantimonnatrium.* — *Gewässertes.* — *Schlippe'sches Salz.* — 1. Man schmelzt 4 Th. graues Schwefelantimon mit 8 Th. trocknem schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohle, kocht die erkaltete Masse mit Wasser und 1 Th. Schwefel, filtrirt und lässt krystallisiren. So erhält man 9 Th. Krystalle; die Mutterlauge hält fast kein Antimon mehr, gibt mit Säuren einen Niederschlag von fast reinem Schwefel. SCHLIPPE (*Schw.* 33, 320). — Während des Schmelzens scheidet sich viel metallisches Antimon aus, durch Bildung von Fünffachschwefelantimon; die Mutterlauge hält viel ätzendes Natron; also wird beim Schmelzen von einem Theil des Glaubersalzes blofs die Säure zersetzt, deren Schwefel an das Dreifachschwefelantimon tritt, während Natron frei wird; dieses verwandelt sich dann beim Kochen mit Schwefel in Fünffach-Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron, ohne zur Bildung des Schlippe'schen Salzes noch etwas beizutragen. Fügt man dem Gemenge Schwefel zu, so verflüchtigt sich dieser beim Schmelzen zu früh. DUFLOS (*Br. Arch.* 31, 94). — 2. Man glüht 24 Th. trocknes schwefelsaures Natron mit 4 Th. Kohlenpulver, bis das Aufschäumen aufhört, kocht die nach dem Ausgiefsen erkaltete Masse mit ihrer 6fachen Wassermenge und mit 18 Th. grauem Schwefelantimon und 3 Th. Schwefel ½ Stunde lang, filtrirt und lässt krystallisiren. So erhält man 36 Th. Krystalle. Verfährt man eben so mit 8 Th. schwefelsaurem Natron, 2½ Kohle, 1 Schwefel und 6 Schwefelantimon, so erhält man 12 Th. Krystalle. Die Mutterlauge hält unterschwefligsaures Natron. DUFLOS. — 3. Man glüht ein inniges Gemenge von 24 Th. grauem Schwefelantimon, 24 trocknem kohlensauren Natron, 14 Schwefel und 3 Kohle im bedeckten Tiegel, löst nach dem Erkalten in Wasser und filtrirt. *Pharmac. Boruss.* — Der meiste Schwefel verdampft, bevor die Schmelzung eintritt, daher sich 8 Th. Metall ausscheiden; bei der Behandlung mit Wasser bleibt viel Crocus ungelöst und man erhält blofs 6 Th. Krystalle. DUFLOS. — F. C. BUCHOLZ (*Br. Arch.* 33, 1) erhielt nach dieser Weise 10 Th. Krystalle, und wenn er die Flüssigkeit mit Schwefel kochte, 12 Th. — Man schmelze so lange, bis die Masse nicht mehr stark aufwallt; erhitzt man kürzer, so bleibt kohlensaures Natron und schwefelsaures Natron, welches sich bei der Einwirkung des Schwefels auf das kohlensaure Natron zuerst bildet, unzersetzt; schmelzt man, bis die Masse kein Kohlenoxyd mehr entwickelt, so verliert sie Schwefel und oxydirt sich, und liefert nach dem Auflösen viel Kermes und weniger Krystalle. JAHN (*N. Br. Arch.* 22, 43). — 4. Man kocht 2 bis 3 Stunden lang im eisernen Kessel, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab: 72 Th. geschlämmtes graues Schwefelantimon, 13 Schwefelblumen, 48 trocknes kohlensaures Natron, 52 gebrannten Kalk und Wasser. MITSCHERLICH. — 9 Th. Schwefelantimon, 3 Schwefelblumen, 18 krystallisirtes kohlensaures Natron, 5 Kalk, vorher mit 5 Wasser gelöscht, und 80 Wasser. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge, nochmals mit dem Rückstande gekocht, liefert noch mehr Krystalle; diese betragen im Ganzen 15 Th. FREDERKING (*N. Br. Arch.* 28, 64). — 11 Th. Schwefelantimon, 1 Schwefelblumen, 13 krystallisirtes kohlensaures Natron, 5 gebrannten Kalk, vorher gelöscht,

und 20 Wasser. Man kann diese Stoffe auch bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Schütteln 24 Stunden zusammenstellen. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 433). — 5. Man sättigt eine Auflösung von Natronschwefelleber durch Kochen mit Schwefelantimon und Schwefel, und filtrirt. LIEBIG. — Auch aus der Lösung des Spiefsglanzschwefels in Natronlauge und aus der flüssigen Spiefsglanzseife schiefst dieses Salz an. SCHLIPPE. — Man füge beim Abdampfen etwas Aetznatron zu, damit die Krystalle nicht durch niederfallenden Kermes verunreinigt werden. PFAFF. — Die nach einer dieser Weisen erhaltenen Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und zwischen Fliefspapier, dann unter einer Glocke neben Vitriolöl getrocknet, und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Blassgelbe, fast farblose, durchsichtige, regelmäfsige Tetraeder, die Ecken abgestumpft (*Fig.* 14) oder mit 3 Flächen (des Rhombendodekaeders) zugespitzt, welche auf die Tetraederflächen gesetzt sind. Bisweilen sind auch die Tetraederecken durch je 6 Flächen des Pyramidenwürfels (*Fig.* 9) zugespitzt. RAMMELSBERG. Von bitterlich alkalischem und metallischem Geschmack.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.	SCHLIPPE.	DUFLOS.
3NaS	117,6	24,07	24,36	24,17	21,76
SbS^5	209	42,77	42,29	41,72	56,75
18HO	162	33,16	33,35	34,03	20,50
$3NaS,SbS^5+18Aq$	488,6	100,00	100,00	99,92	99,01

Das krystallisirte Salz verliert gepulvert im Vacuum über Vitriolöl 20.5 Proc. Wasser. DUFLOS. Bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser, nach dessen Entwicklung eine grauweifse Masse bleibt; diese, der Luft dargeboten, zerfällt zu einem voluminosen Pulver; bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, schmilzt sie zu einer leberbraunen Masse, bei deren Auflösung in Wasser nur wenig Schwefelantimon zurückbleibt. RAMMELSBERG. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, verliert es blofs sein Wasser, keinen Schwefel. H. ROSE. Beim Erhitzen im freien Feuer verwittert es, wird schnell roth, dann schwarz, brennt mit Schwefelflamme und lässt eine weifse Masse. SCHLIPPE. — Die concentrirte Lösung des Salzes setzt an der Luft Spiefsglanzschwefel als körniges Pulver ab, und es erzeugt sich in ihr unterschwefligsaures Natron; die verdünnte setzt weifse Krystallflocken von zweifach-antimonsaurem Natron ab. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 7, 13). — Die Zersetzung an der Luft wird durch die Kohlensäure bewirkt; davon befreite Luft, durch die [concentrirte?] Lösung geleitet, verändert sie nicht. Ist die Lösung durch mehrmonatliches Aussetzen an die Luft völlig zersetzt, so hält sie kohlensaures und unterschwefligsaures (kein schwefelsaures) Natron, und der gebildete dunkelrothbraune Niederschlag, welcher das Waschwasser gelb färbt, und heller wird, hält nach dem Waschen 1,94 Proc. Natrium, 66,39 Antimon und 30,11 Schwefel (Verlust 1,56). Dieses

beträgt 1 Na, 6 Sb, 23 S = $NaS,2SbS^5,4SbS^3$; also verlor das Fünffachschwefelantimon einen Theil seines Schwefels, welcher zur Bildung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht wurde. RAMMELSBERG. Auf dieser Zersetzung an der Luft beruht auch das Braunwerden der nicht völlig getrockneten Krystalle. — Alle Säuren, auch die Kohlensäure, fällen aus der Lösung Spiefsglanzschwefel, unter Freiwerden von Hydrothion. $3NaS,SbS^5 + 3SO^3 + 3HO = 3(NaO,SO^3) + SbS^5 + 3HS$. — Durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure wird der Spiefsglanzschwefel unter Abscheidung von Schwefel gelöst. — Kohlensaures Gas, durch die Lösung geleitet, fällt nur den gröfseren Theil des Spiefsglanzschwefels; befreit man jedoch das Filtrat, welches durch Kohlensäure nur schwach getrübt wird, durch Kochen von dem darin angehäuften Hydrothion, so wird durch frisches kohlensaures Gas auch der Rest des Spiefsglanzschwefels gefällt. GM. — Einfach-kohlensaure Alkalien geben mit der Lösung nicht den braunrothen Niederschlag, wie mit der Lösung des Dreifach-Schwefelantimonnatriums. H. ROSE. — Mit Brechweinsteinlösung gibt die Lösung des Schlippe'schen Salzes einen pomeranzenfarbigen Niederschlag. Derselbe hält 2 Sb, 4 S, 3 O und lässt sich betrachten = SbO^3,SbS^4 oder $2SbO^3,SbS^3,SbS^5$. Von 3 At. SbO^3 in 3 At. Brechweinstein bleiben 2 unzersetzt; das dritte SbO^3 zersetzt sich mit 3NaS in SbS^3 und 3NaO. RAMMELSBERG. — Schwefel, mit der Lösung des Salzes mehrere Stunden gekocht, zerstört es völlig unter Fällung eines kermesfarbigen Pulvers. GM. — Die wässrige Lösung löst beim Kochen Antimonoxyd auf, und gibt beim Erkalten einen grauen Niederschlag, welcher aus 30,5 Proc. Antimonoxyd und 69,5 Kermes besteht; hat man überschüssiges Antimonoxyd angewandt, so fallen mit diesem Niederschlage auch Krystallkörner von Antimonoxydnatron nieder. DUFLOS. — Durch Kochen seiner Lösung mit gepulvertem Antimon geht das Fünffach-Schwefelantimonnatrium in Dreifach-Schwefelantimonnatrium über, welches beim Erkalten viel Kermes absetzt, noch mehr bei Zusatz von Kochsalz, allen bei Zusatz einer Säure (II, 769). DUFLOS. Die Lösung, mit grauem Schwefelantimon gekocht, löst es auf, und lässt es beim Erkalten als Kermes fallen, ohne weitere Zersetzung. DUFLOS. Spiefsglanzschwefel nimmt die kochende Lösung nicht auf. RAMMELSBERG. — Das Salz löst sich in 2,9 Th. Wasser von 15°, RAMMELSBERG; es löst sich in 4 Th. kaltem, in 1 Th. kochendem Wasser, DUFLOS. Es löst sich nicht in Weingeist, auch wenn er ziemlich viel Wasser hält. RAMMELSBERG.

I. *Dreifach-Chlorantimonnatrium.* — Das Dreifachchlorantimon löst sich in Kochsalzlösung ohne Niederschlag, und liefert beim Verdunsten grofse Krystalle. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 423).

Antimon und Baryum.

A. *Antimonigsaurer Baryt.* — Wenn man zu einer kochenden verdünnten Lösung von salzsaurem Baryt langsam und in geringer Menge eine kochende verdünnte Lösung von antimonigsaurem Kali tröpfelt, so schiefsen kleine, silberglänzende, platte, luftbeständige, schwer in Wasser auflös-

liche Nadeln an, denen Säuren den Baryt entziehen. Berzelius.

B. *Antimonsaurer Baryt.* — Weifses Pulver. Durch Kohlensäure nicht zersetzbar, in Wasser kaum löslich. Berzelius.

C. *Dreifach-Schwefelantimonbaryum.* — Durch starkes Glühen von Schwefelantimon mit Schwerspath und Kohle. Rothbraune, zusammengesinterte, nicht geschmolzene Masse. Löst sich in kochendem Wasser unter Abscheidung eines gelbbraunen Pulvers. Pagenstecher. Die durchsichtigen Tafeln und sternförmigen Krystalle, welche Pagenstecher beim Abdampfen und Erkälten dieser Lösung erhielt, welche an der Luft schnell gelb, dann roth wurden, und deren wässrige Lösung unter Hydrothionentwicklung einen gelbrothen Niederschlag gab, sind wohl das folgende Salz.

D. *Fünffach-Schwefelantimonbaryum. — Gewässert.* — Man löst Spiefsglanzschwefel in wassrigem Schwefelbaryum, dampft das gelbliche Filtrat ab, und mischt es mit Weingeist. Ohne Weingeist erfolgt das Krystallisiren schwierig. Durch Auflösen von Spiefsglanzschwefel in Barytwasser erhält man dasselbe Salz unter Abscheidung von antimonsaurem Baryt. — Durch Glühen von Schwerspath mit Kohle, grauem Schwefelantimon und Schwefel und Auskochen mit Wasser erhält man sehr wenig Krystalle. — Weifse, sternförmig vereinigte Nadeln. Sie bräunen sich an der Luft durch Ausscheidung von Fünffachschwefelantimon. Beim Erhitzen lassen sie, ohne zu schmelzen, eine braune Masse. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
3 BaS	253,8	49,11	48,85
SbS^5	209	40,44	41,18
6 HO	54	10,45	9,91
$3BaS, SbS^5 + 6Aq$	516,8	100,00	99,94

Antimon und Strontium.

Fünffach-Schwefelantimonstrontium. — Gewässert. — Durch Sattigung von wässrigem Schwefelstrontium mit Spiefsglanzschwefel, erhält man eine Lösung, welche nicht krystallisirt, und welche bei Weingeistzusatz die Verbindung als eine schwere ölartige Flüssigkeit abscheidet. Die Lösung hält auf 1 At. SbS^5 wenig mehr als 3 At. SrS. Rammelsberg.

Antimon und Calcium.

A. *Antimonigsaurer Kalk.* — Durch doppelte Affinität gefällt. Weifses, krystallisches, in Wasser unlösliches Pulver. Berzelius.

B. *Antimonsaurer Kalk.* — Durch doppelte Affinität. Weifses, halbkrystallisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. Berzelius.

Romeït. — Quadratoktaeder, *Fig.* 21, $e : e^{11} = 111°$; $e : e$ nach hinten $= 69°$. Dufrénoy. Vor dem Glühen mit kohlensaurem Kali nicht in Säuren löslich. Hält im 100: Kalk 16,67, Manganoxydul 2,60, Eisen-

oxydul 1,20, antimonige Säure (oder vielleicht eine andere Oxydationsstufe des Antimons) 79,31, Kieselerde 0,64 (Ueberschuss 0,42). DAMOUR. Also ungefähr (CaO; MnO; FeO), SbO^4; doch fehlt es für diese Formel etwas an SbO^4.

C. *Fünffach-Schwefelantimoncalcium.* — Durch Glühen von grauem Schwefelantimon mit Schwefel und ätzendem oder kohlensaurem Kalk bei abgehaltener Luft stellt man die *Calx Antimonii cum Sulphure Hoffmanni* dar. 4 Th. Schwefelantimon, 3 Schwefel, 10 gebrannte Austerschalen. BREMSER. — 1 Schwefelantimon, 2 Schwefel, 8 gereinigte Austerschalen. *Pharmac. Boruss.* ed. 5. — 1 Schwefelantimon, 1 Schwefel, 4 gereinigte Kreide. BUCHOLZ. — Hierbei bildet sich entweder ein Gemenge von Fünffach-Schwefelantimoncalcium und Antimonoxyd-Kalk, oder von Fünffach-Schwefelantimoncalcium und schwefelsaurem Kalk. — Bei zu kurzem Glühen erhält man ein braunes, bei längerem von ungefähr 1 Stunde ein bräunlichgelbes oder gelbweifses Pulver, in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren, da es sich an der Luft unter Hydrothionentwicklung bräunt. Es löst sich bei wiederholtem Auskochen mit viel Wasser zum Theil auf, und Salzsäure fällt aus der Lösung, der *Solutio Calcis Antimonii cum Sulphure*, unter Freiwerden von Hydrothion Spiefsglanzschwefel, welcher, wenn hinreichend geglüht wurde, ungefähr $\frac{1}{3}$ des angewandten Schwefelantimons beträgt.

Kocht man 1 Th. graues Schwefelantimon mit 3 Th. Kalk und mit Wasser, so erhält man ein farbloses, hepatisch schmeckendes Filtrat, welches, in einer Retorte eingekocht, ein gelbweifses, nicht krystallisches, an der Luft sich braunroth färbendes Pulver absetzt, und aus welchem Säuren Spiefsglanzschwefel, Weingeist Spiefsglanzschwefel und Kalk fällen, so dass das Filtrat mit Säuren kein Hydrothion mehr entwickelt. PAGENSTECHER (*Repert.* 14, 217).

Durch Kochen von Fünffachschwefelantimon mit Schwefelcalcium und Wasser erhält man eine gelbe Lösung, welche keine Krystalle liefert, und aus welcher Weingeist eine ölige Flüssigkeit niederschlägt. Die Lösung hält auf 66,3 Proc. Einfachschwefelcalcium 33,7 Proc. Fünffachschwefelantimon. RAMMELSBERG. [Wohl ein Druckfehler; denn da die Verbindung nach RAMMELSBERG $3CaS, SbS^5$ ist, so gehören die 66,3 dem Schwefelantimon, und die 33,7 dem Schwefelcalcium an.]

Antimon und Magnium.

Fünffach-Schwefelantimonmagnium. — Durch Auflösen von Spiefsglanzschwefel in Wasser, in welchem Bittererdehydrat vertheilt ist, und durch welches man Hydrothiongas leitet, erhält man eine gelbe, nicht krystallisirende Flüssigkeit, aus welcher Weingeist einen pomeranzenfarbigen Körper fällt, welcher annähernd $3MgS, SbS^5$ ist. RAMMELSBERG.

Antimon und Silicium.

Flusssaures Kieselerde-Antimonoxyd. — Schiefst beim langsamen Abdampfen in Säulen an, die, an der Luft getrocknet, zu Pulver zerfallen, und die, bei Ueberschuss von Säure, leicht in Wasser löslich sind. BERZELIUS. — Schwefelantimon, in Verbindung mit Antimonoxyd, ertheilt Glasflüssen eine gelbe oder hyacinthrothe Farbe.

Antimon und Molybdän.

Molybdänsaures Antimonoxyd. — Wird als gelbes Pulver gefällt, in kochendem Wasser löslich. BERZELIUS.

Antimon und Vanad.

Vanadsaures Antimonoxyd. — Brechweinsteinlösung gibt mit vanadsaurem Ammoniak ein gelbrothbraunes Gerinnsel, welches sich beim Schütteln mit derselben Farbe in der Flüssigkeit löst. PRIDEAUX.

Antimon und Chrom.

Chromsaures Antimonoxyd. — Chromsaures Kali gibt mit saurem salzsauren Antimonoxyd einen braungelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Antimonsalzes mit grüner Farbe löst. THOMSON. Wohl durch Bildung von Chromoxyd.

Antimon und Uran.

A. *Antimonsaures Uranoxydul.* — Salzsaures Uranoxydul gibt mit überschüssigem einfach-antimonsauren Kali einen gelatinosen, grünen, in überschüssigem salzsauren Uranoxydul leicht löslichen Niederschlag. Er färbt sich beim Glühen unter Verlust von 14.75 Proc. Wasser gelbbraun. Kochende Kalilauge entzieht dem noch feuchten Niederschlage alle Antimonsäure, dem getrockneten nur einen Theil. Salpetersäure zieht das Uran als Oxyd aus, die Antimonsäure ausscheidend. Die Salzsäure löst das Salz nur im heifsen und concentrirten Zustande; Wasser fällt daraus die Antimonsäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 27).

	Ungefähre Berechnung.		RAMMELSBERG.
5UO	340	34,62	34,94
$3SbO^5$	507	51,63	
15HO	135	13,75	14,75
$5UO, 3SbO^5 + 15Aq$	982	100,00	

B. *Fünffachschwefelantimon-Anderthalbschwefeluran.* — Die Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums fällt das salzsaure Uranoxydammoniak gelbbraun. RAMMELSBERG.

Antimon und Mangan.

A. *Antimonsaures Manganoxydul.* — Durch doppelte Affinität. Schneeweifs, luftbeständig, wenig in Wasser löslich; wird beim Glühen grau, beim stärkeren ohne Erglimmen weifs, worauf Säuren nicht mehr das Manganoxydul daraus zu ziehen vermögen. BERZELIUS.

B. *Fünffach-Schwefelantimonmangan.* — Die Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums gibt mit schwefelsaurem Manganoxydul eine weifse Trübung, hierauf einen starken rothbraunen Niederschlag, der sich beim Erhitzen in der Flüs-

sigkeit nicht verändert, aber beim Auswaschen und Trocknen durch Oxydation rothgrau wird. Rammelsberg.

Antimon und Arsen.

A. *Arsen-Antimon.* — a. 7 Th. Antimon vereinigen sich mit 1 Arsen zu einer grauen, harten, sehr spröden, leichtflüssigen Masse. Bergman. — b. 15 Th. Antimonpulver, mit 20 Arsenpulver erhitzt, liefern ohne alle Feuerentwicklung 16,1 Arsenantimon, welches so spröde und von demselben blättrigen Gefüge, aber weifser, als Antimon, ist, und leicht schmilzt. Gehlen. — In der Weifsglühhitze bei abgehaltener Luft verflüchtigt sich alles Arsen; in einem Strom von Wasserstoffgas schon bei schwächerer Glühhitze. Liebig. — c. Findet sich natürlich, von feinkörnigem Bruch, und 6,13 Thomson, 6,203 Rammelsberg spec. Gew. Verliert sein Arsen völlig beim Glühen in einem Strom Wasserstoffgas. Rammelsberg.

	Natürlich.		Rammelsberg.	Thomson.
Sb	129	36,44	37,85	46,61
3 As	225	63,56	62,15	38,51
$SbAs^3$	354	100,00	100,00	85,12

B. *Arsenigsaures Antimonoxyd.* — Bei der Digestion von wässriger Arsensäure mit Antimon bildet sich arsenigsaures Antimonoxyd, welches bei der Verdünnung mit Wasser niederfällt. Berzelius. Auch bildet sich dieses Salz beim trocknen Erhitzen des Arsens mit Antimonsäure als eine durchsichtige, glasige, geschmolzene Masse.

C. *Arsensaures Antimonoxyd.* — Arsensaures Kali schlägt aus saurem salzsauren Antimonoxyd ein weifses Pulver nieder. Berzelius.

D. *Arsensaure Antimonsäure.* — Bildet sich beim Erhitzen eines Arsen und Antimon haltenden Körpers mit Salpetersäure, welche dann beim Verdünnen mit Wasser diese Verbindung fallen lässt. Weifses Pulver, in Salpeter- oder Salz-Säure löslich; letztere Auflösung, abgedampft und mit Wasser behandelt, zerfällt in ungelöst bleibende Antimonsäure und in sich auflösende Arsensäure, die von der noch beigemischten Antimonsäure durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen in Wasser befreit werden kann. Berthier.

E. *Dreifachschwefelarsen-Dreifachschwefelantimon.* — Morgenrother Niederschlag, der leicht zu einer pomeranzengelben, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Berzelius.

F. *Fünffachschwefelarsen-Dreifachschwefelantimon.* — Die Natriumverbindung fällt aus Antimonoxydsalzen eine brandgelbe, leicht schmelzbare Materie. Berzelius.

G. *Arsen-Antimon-Kalium.* — Man glüht 2 Th. Antimon mit 1 arseniger Säure und 2 Weinstein 2 Stunden lang im verschlossenen Tiegel. Das Metall entwickelt mit Wasser Arsenwasserstoffgas. Serullas.

Fernere Verbindungen des Antimons.

Mit Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium. Die Verbindungen sind bei vorwaltendem Antimon spröde und weifs.

SECHSUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

TELLUR.

MÜLLER V. REICHENSTEIN. *Abhandl. einer Privatgesellschaft in Böhmen. Jahrg.* 1, *Quart.* 1, 2 u. 3.

KLAPROTH. *Crell Ann.* 1798, 1, 91; auch Dessen *Beitr.* 3, 1. — Ferner *Gilb.* 12, 246.

H. DAVY. Hydro-Tellur. *Phil. Transact.* 1810, 27; auch *Schw.* 5, 348; auch *Gilb.* 37, 48.

BERZELIUS. *Schw.* 6, 311; 34, 78. — Schwefeltellursalze. *Pogg.* 8, 411. — Tellur überhaupt. *Pogg.* 28, 392; 32, 1 u. 577.

Sylvan, Tellure, Tellurium.

Geschichte. MÜLLER V. REICHENSTEIN zeigte 1782, dass die Tellurerze ein eigenthümliches Metall enthalten, welche Angabe 1798 von KLAPROTH bestätigt wurde; H. DAVY entdeckte das Hydrotellur; übrigens verdankt die Wissenschaft fast alle das Tellur betreffende Thatsachen den rastlosen Bemühungen von BERZELIUS.

Vorkommen. Im Gediegen-Tellur (wenig Eisen und Gold haltend); als tellurige Säure; als Tellurwismuth; als Tellurblei, womit auch das Blättererz verwandt ist; als Tellursilber; als Weifstellur und Schrifttellur (Tellurgoldsilber).

Darstellung. a. Aus Tellurwismuth (ungefähr 60 Proc. Wismuth, 36 Tellur, 4 Schwefel, bisweilen auch Selen, Silber und Bergart haltend. Man zerreibt es, wäscht die erdigen Theile, welche Telluroxyd enthalten, und daher noch zu benutzen sind, ab, mengt das metallische Pulver mit gleichviel kohlensaurem Kali oder Natron und mit Olivenöl zu einem steifen Teige, erhitzt diesen im gut bedeckten Porcellantiegel zuerst vorsichtig, damit die Masse nicht übersteige, bis zur Verkohlung des Oels, dann bis zum vollen Weifsglühen, pulvert rasch die im bedeckten Tiegel erkaltete dunkelbraune porose Masse, welche ein Gemenge von Kohle, Wismuth und Tellurkalium ist, übergiefst das Pulver auf einem Filter mit ausgekochtem, und bei abgehaltener Luft erkalteten Wasser, und wäscht es mittelst der Waschflasche mit solchem Wasser völlig aus, bei mög-

lichst abgehaltener Luft. Auf dem Filter bleibt Kohle, Wismuth nebst einer Spur Tellur. Man bläst durch das dunkelrothe Filtrat mittelst eines Blasebalgs Luft zur Fällung des Tellurs, und bringt dieses aufs Filter. Das gelbe Filtrat hält etwas Schwefeltellur und Selentellur vermittelst Schwefelkaliums gelöst, durch Salzsäure fällbar. Das auf dem Filter gewaschene Tellur wird zusammengeschmolzen und durch Destillation von beigemischtem Gold, Eisen, Kupfer und Mangan befreit, die in Verbindung mit etwas Tellur zurückbleiben. Da die Destillation des Tellurs für sich nur in hoher Temperatur erfolgt, so bringt man das zusammengeschmolzene Tellur in einer länglichen Schale in eine schwach geneigte Porcellanröhre, durch welche während des Glühens ein Strom von Wasserstoffgas geleitet wird. Berzelius.

Das Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Kohle dient überhaupt zur Reinigung des Tellurs von Schwefel, Selen und Arsen. Das Arsen verdampft dabei, und der Schwefel bleibt mit dem Selen nach dem Durchleiten der Luft durch die wässrige Lösung, wofern diese überschüssiges Alkali hält, gelöst. Durch Destillation lässt sich das Tellur nicht von diesen 3 Stoffen befreien. Berzelius.

b. Aus Tellursilber, ungefähr 35 Proc. Tellur neben 61 bis 46 Proc. Silber und 1 bis 18 Gold haltend. — 1. Man bläst eine Glasröhre an 2 Stellen zur Kugel auf, ½ Zoll von einander entfernt, erhitzt in der ersten Kugel das Tellursilber, während ein Strom von Chlorgas durchgeleitet wird, und fährt fort zu erhitzen, bis das in der ersten Kugel zurückbleibende Chlorsilber durchsichtig und ohne ungelösten Rückstand fliefst. Zuerst bildet sich Einfachchlortellur, welches mit dem Chlorsilber eine schwarze Flüssigkeit bildet, hierauf unter Absorption von mehr Chlor als Zweifachchlortellur in die zweite Kugel überdestillirt. Das entweichende Chlorgas, durch Wasser geleitet, tritt an dieses Chlorschwefel, Chlorselen, eine Spur Chlorantimon und wenig Chlortellur ab. Man zerschneidet die Röhre zwischen den 2 Kugeln, löst das in die zweite überdestillirte Chlortellur in verdünnter Salzsäure, und fällt daraus das Tellur durch 2fach-schwefligsaures Kali. Aus dem Filtrat fällt Hydrothion eine Spur Kermes. Das erhaltene Tellur wird durch Destillation in einem Strom von Wasserstoffgas gereinigt, wobei sich das meiste beigemischte Selen als ein rother Rauch verflüchtigt; doch bleibt eine Spur des Selens beim Tellur. Berzelius. — 2. Man zerstöfst das Tellursilber zuerst im Mörser, zerreibt es dann mit Wasser, mengt 1 Th. Pulver mit 1 Salpeter und 1½ kohlensaurem Kali, erhitzt im Silbertiegel nicht ganz bis zum Glühen, bis die schwarze Farbe in die rothgraue übergegangen ist; hierauf glüht man, und wäscht die erkaltete Masse mit Wasser aus, welches das Silber rein zurücklässt. Man dampft das klare, beim Erhitzen milchig werdende Filtrat bis auf Wenig, dann, nach Zumengung von viel Kohlenpulver, bis zur Trockne ab, stampft die Masse in einen Tiegel, bedeckt ihn, glüht, und verfährt, wie bei Tellurwismuth. Berzelius. — 3. Man erhitzt das feingepulverte Erz in einer Retorte mit Vorlage mit ziemlich starker, Chlor-freier Salpetersäure, bis Alles oxydirt ist, destillirt bis zur Trockne, zieht aus dem Rückstande das

salpetersaure Silberoxyd mit Wasser aus, glüht die rückständige tellurige Säure mit kohlensaurem Alkali und Oel, und verfährt wie bei Tellurwismuth. Die nach dem Ausziehen mit Wasser bleibende Kohle hält nur wenig, wiederhergestelltes, Tellursilber. BERZELIUS. — 4. Man trägt 1 Th. gepulvertes Tellursilber nach und nach in einen Tiegel, in welchem sich 1 Th. kohlensaures Kali im Schmelzen befindet, erhitzt hierauf noch stärker, und zerschlägt nach dem Erkalten den Tiegel. Unten befindet sich wenig Silber; darüber Tellursilber und zu oberst kohlensaures Kali, etwas tellurige Säure haltend, und für die unten anzugebende Behandlung aufzubewahren. Man verkleinert das erhaltene Tellursilber, und trägt es wieder nach und nach in gleichviel kohlensaures Kali, jedoch unter Zufügen von Salpeter zu jedem Antheil Tellursilber. Man darf nicht eher eine frische Portion Tellursilber und Salpeter eintragen, als bis das Aufbrausen aufgehört hat. Ist Alles eingetragen, so lässt man erkalten und zerschlägt den Tiegel. Unten befindet sich alles Silber, in völlig reinem Zustande; darüber alles Tellur als tellursaures Kali. Man trägt dieses (nebst dem oben erhaltenen kohlen- und tellurig-sauren Kali), mit wenig Kohle gemengt, in kleinen Antheilen, so oft das Aufbrausen aufhört, in einen glühenden Tiegel, und wirft, wenn die Kohle nicht hinreichend war, noch ein Kohlenstück auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse. Nach dem Erkalten löst man dieselbe, welche aus Tellurkalium und kohlensaurem Kali besteht, in ziemlich viel Wasser, bietet die kermesinrothe Lösung der Luft in flachen Schalen dar, bis sie sich entfärbt hat, sammelt das gefällte Tellur auf einem doppelten Filter, und wäscht es erst mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure, dann wieder mit Wasser, und schmelzt es nach dem Trocknen zusammen. HESS (*Pogg.* 28, 407).

c. Aus dem Blättertellur, 13 Proc. Tellur, 63 Blei, aufserdem Kupfer, Gold, Antimon und Schwefel, wohl in Gestalt von Tellurgold, Schwefelblei und Schwefelantimon haltend. — 1. Man befreit das feingepulverte Erz durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter Salzsäure und Auswaschen mit kochendem Wasser von den Schwefelmetallen, behandelt das rückständige Tellurgold mit Salpetersäure, dampft die vom Gold abgegossene Tellurlösung zur Trockne ab, löst das zurückbleibende Telluroxyd in Salzsäure, und fällt hieraus das Tellur durch schweflige Säure. BERTHIER. — 2. Man erhitzt das Gemenge von 10 Th. Erz, 8 bis 9 Th. Salpeter und 20 Th. trocknem kohlensauren Kali oder Natron im irdenen Tiegel bis zum völligen Schmelzen, giefst die Masse aus, mengt sie nach dem Pulvern mit 8 bis 9 Th. Salpeter und 10 Th. frischem Erz, schmelzt, giefst aus, pulvert, und schmelzt nochmals mit 10 Th. frischem Erz und 8 bis 9 Salpeter, in demselben Tiegel, aber das drittemal erhitzt man stärker, lässt im Tiegel erkalten, zerschlägt ihn, und trennt den, 15 Proc. betragenden, grauweifsen krystallischen Metallkönig von der Schlacke. Man löst letztere nach dem Pulvern in viel Wasser, filtrirt vom Bleioxyd und Antimonoxyd ab (welche oft noch Gold halten, daher sie mit schwarzem Fluss reducirt, dann auf der Capelle abgetrieben werden). Man übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Schwefel- oder Salz-Säure, trennt sie von der gefällten Kieselgallerte, fällt aus ihr das Tellur durch Eisenstangen, und schmelzt das schwarze Pulver nach dem Waschen und Trocknen in einer Glasröhre oder Retorte zusammen. Es ist frei von Eisen, wenn die Eisenstangen recht blank sind, und die Flüssigkeit recht sauer gehalten wird. [Aber Antimon könnte dem Tellur beigemischt sein.] Die vom Tellur abgeseihte Flüssigkeit darf nicht mehr durch Hydrothion gefällt werden. — Erhitzt man den oben erhaltenen Metallkönig mit Salpetersäure, welche Blei und bisweilen noch etwas Tellur aufnimmt, dann mit Salzsäure und wäscht aus, so bleibt reines Gold. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 51, 156).

d. Aus Gediegentellur, 97 Proc. Tellur, nebst etwas Eisen, Gold und Schwefel haltend. Man löst es in Salpetersalzsäure, verdünnt die

Lösung mit soviel Wasser, als ohne Fällung angeht, übersättigt sie mit Kalilauge, filtrirt die Lösung, welche tellurigsaures Kali hält, vom Eisenoxyd und Goldoxyd ab, und neutralisirt sie genau mit Salzsäure. Das niederfallende Telluroxyd wird nach dem Waschen und Trocknen mit Oel oder $^1/_{10}$ Th. Kohle gemengt und in einer Glasretorte erhitzt. Das reducirte Tellur befindet sich theils auf dem Boden der Retorte, theils sublimirt im Halse derselben. KLAPROTH. — Da die nach KLAPROTH's Weise gefällte tellurige Säure Kali enthält, so ist dem daraus reducirten Tellur Kalium beigemischt, welches sich durch Schmelzen mit etwas telluriger Säure entfernen ässt. BERZELIUS.

Darstellungsweisen von GERSDORF und KÖLREUTER: (*N. Tr.* 8, 2, 285; *Schw.* 62, 213). — Scheidung des Tellurs vom Selen nach BERZELIUS (*Pogg.* 32, 11), nach WEHRLE (*Zeitschr. Phys. Math.* 3, 317).

Um Telluroxyd von Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. w. zu reinigen, löst man es in Zweifach-Hydrothion-Kali, filtrirt vom Schwefelblei und Schwefelkupfer ab, fällt aus dem Filtrat durch Säuren das Schwefeltellur, und erhitzt dieses in einer Retorte bei sehr vorsichtig gesteigerter Hitze, bis aller Schwefel nebst dem etwa vorhandenen Selen und Arsen übergegangen ist. Bei zu raschem Erhitzen verflüchtigt sich auch etwas Tellur. BERZELIUS. — Wegen der Scheidung des Tellurs durch schweflige Säure vgl. (II, 815).

Eigenschaften. Xsystem 3gliedrig. Grundform spitzes Rhomboeder *Fig.* 151; aufserdem *Fig.* 153, 135, als zur Tafel verkürzte 6seitige Säule, und auch stumpfes Rhomboeder *Fig.* 141; $r^3 : r^5$ (*Fig.* 141) nach PHILLIPS = 115° 12′; also $r^5 : r^5$ (*Fig.* 151) = 86° 3′. Spaltbar nach r und p (*Fig.* 151 u. 153). BREITHAUPT (*Pogg.* 7, 527; *Schw.* 52, 168). Bei der Destillation des Tellurs in Wasserstoffgas (II, 810) sublimirt sich ein Theil in glänzenden, platten, elastischen Nadeln. BERZELIUS. Das Tellur, nach dem Schmelzen ruhig erstarrend, erhält eine krystallische Oberfläche. BERZELIUS. — Spec. Gew. 6,115 KLAPROTH, 6,1379 MAGNUS, 6,2445 BERZELIUS, 6,343 REICHENSTEIN. — Sehr spröde, leicht zu pulvern. — Zinnweifs, stark metallglänzend. — Erscheint, durch Fällung oder Sublimation im fein vertheilten Zustande erhalten, als braunes Pulver. MAGNUS. Lässt, wenn es aus einer sehr verdünnten Lösung des Hydrotellur-Kali's durch die Luft niedergeschlagen wird, das Licht mit blauer Farbe durch die Flüssigkeit fallen. BERZELIUS. — Schmilzt schwerer als Blei, etwas leichter als Antimon. Zieht sich dann beim Erkalten sehr stark zusammen. Beim langsamen Erkalten bildet sich daher in der Mitte des Metalls eine grofse Höhlung; bei raschem Erkalten erstarrt die Oberfläche, während das Innere noch flüssig ist, bei dessen Erstarren viele kleine Höhlungen im Innern entstehen, die das spec. Gew. vermindern. BERZELIUS. Das Tellur siedet erst über dem Erweichungspuncte des Glases, und verwandelt sich in einen gelben Dampf von der Farbe des Chlorgases. BERZELIUS. In einer Retorte geglüht, sublimirt es sich im Halse in glänzenden Tropfen. KLAPROTH.

Verbindungen des Tellurs.

Tellur und Sauerstoff.

Es gelang BERZELIUS bis jetzt nicht, ein Telluroxydul = TeO darzustellen. 64 Th. Te mit 80 Th. TeO^2 innig gemengt und verschieden stark erhitzt, verbanden sich nicht. Einfachchlortellur, durch trocknes kohlensaures Natron zersetzt, lieferte ein Gemenge von Tellur und telluriger Säure u. s. w.

A. *Telluroxyd* oder *tellurige Säure*. TeO^2.

Findet sich natürlich in kleinen, graugelbweifsen Kugeln von faserigem Gefüge. PETZ (*Pogg.* 57, 477).

Bildung. 1. Tellur, an der Luft etwas über den Schmelzpunct erhitzt, verbrennt mit lebhafter, blauer, am Rande grüner Flamme, und verwandelt sich in einen weifsen Rauch, welcher nach BERZELIUS und MAGNUS einen schwachen unangenehm säuerlichen, eigenthümlichen, von dem des Selens verschiedenen Geruch besitzt, und sich an kalte Körper als ein weifses Oxyd anlegt. Der von KLAPROTH hierbei beobachtete Rettiggeruch rührte von beigemischtem Selen her. — 2. Das Tellur wird durch Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd und durch erhitztes Vitriolöl unter Freiwerden von schwefliger Säure in Oxyd verwandelt. — Das Tellur zersetzt in der Glühhitze nicht den Wasserdampf. REGNAULT.

Darstellung. 1. Man überlässt die Lösung des Tellurs in Salpetersäure längere Zeit sich selbst; je reiner und concentrirter sie ist, desto schneller setzt sie das Telluroxyd krystallisch ab, höchstens ½ Proc. Salpetersäure beigemengt enthaltend, die beim Erhitzen unter einigem Knistern fortgeht. BERZELIUS. — 2. Man dampft die Lösung des Tellurs in Salpetersäure zur Trockne ab, und glüht gelinde. BERZELIUS. — 3. Man mischt eine kochende Lösung des Zweifachchlortellurs in Salzsäure mit kochendem Wasser, und lässt langsam erkalten. BERZELIUS.

Nach (1) Krystallrinde, aus, unter dem Mikroskop erkennbaren, Oktaedern bestehend, im feuchten Zustande farblos, nach völligem Trocknen milchweifs. Nach (3) mit blofsen Augen erkennbare Oktaeder. Organische Materie, welche von der tellurigen Säure begierig aufgenommen wird, ertheilt ihr eine gelbe Farbe. Eine solche Säure, in einer Glasröhre erhitzt, schwärzt sich und raucht etwas, und wird dann farblos. Bei jedesmaligem schwächeren Erhitzen gelblich, bei stärkerem citronengelb. Schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einer durchsichtigen dunkelgelben Flüssigkeit, welche sich an offener Luft unter schwachem Rauchen verflüchtigt. Erstarrt beim Erkalten, unter einer Wärmeentwicklung, wodurch sie wieder zum schwachen Glühen kommt, zu einer weifsen, bei sehr langsamem Abkühlen durchscheinenden, sehr krystallischen Masse, sich leicht vom Tiegel ablösend, mit den Fingern in Krystallstücke zerbrechbar. Einzelne Tropfen erstarren oft zu einem durchsichtigen Glase. Verdampft und sublimirt sich erst bei einer viel höheren Temperatur als das Metall, in Gestalt eines Mehls, ist daher im bedeckten Tiegel ohne besondern Verlust schmelzbar. — Das Pulver röthet feuchtes Lackmuspapier erst nach längerer Zeit; es ist anfangs geschmacklos, zeigt dann einen unangenehmen Metallgeschmack. BERZELIUS.

			Berzelius.	Klaproth.
Te	64	80	80,04	83,14
2O	16	20	19,96	16,86
TeO^2	80	100	100,00	100,00

Wird bei niedriger Temperatur durch Kohle mit einer Art von Verpuffung zersetzt; vor dem Löthrohre auf der Kohle unter Brausen, unter grüner Färbung der Flamme und Verdampfung des meisten Tellurs, wobei sich die Kohle durch das wieder verbrennende Tellur weifs beschlägt. Wird durch Wasserstoffgas langsam und erst bei einer Temperatur reducirt, bei welcher das Tellur verdampft. Ist selenige Säure beigemischt, so setzt sich in der Röhre ein rothes Mehl ab. Berzelius.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Telluroxydhydrat*, oder *Hydrat der tellurigen Säure.* — 1. Man fällt die Lösung des Tellurs in Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. durch Wasser. — 2. Man schmelzt die trockne tellurige Säure mit gleichviel kohlensaurem Kali zusammen, löst das gebildete tellurigsaure Kali in kaltem Wasser, fügt hierzu Salpetersäure, bis sie ganz schwach vorsticht, stellt das Gemisch längere Zeit unter öfterem Umrühren hin, damit kein tellurigsaures Kali unzersetzt bleibe, und bringt die tellurige Säure aufs Filter. — 3. Man löst die trockne tellurige Säure in Kalilauge und verfährt eben so. — Die auf eine dieser Weisen erhaltene Säure wird mit eiskaltem Wasser gewaschen und an der Luft unter 12° getrocknet. Berzelius.

Weifse voluminose Flocken, nach dem Trocknen erdig, feuchtes Lackmuspapier sogleich röthend, von scharf metallischem Geschmack. — Bei 40°, oft schon bei niedrigerer Temperatur, fällt das Hydrat zu Körnern von trockner telluriger Säure zusammen, so dass sich das noch breiartige Hydrat in ein klares Wasser verwandelt, worin sich Krystallkörner der trocknen Säure befinden. Berzelius.

β. *Wässrige tellurige Saure.* — Die trockne Säure löst sich sehr wenig in Wasser zu einer Lackmus nicht röthenden, geschmacklosen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen die Säure als einen feinpulverigen Ueberzug zurücklässt. — Das Hydrat löst sich ziemlich gut in Wasser; die Lösung röthet Lackmus, schmeckt metallisch; beim Erhitzen über 40° wird sie milchig und verliert ihre Lackmus röthende Wirkung, durch Abscheidung wasserfreier Säure in Gestalt feiner Körner; bei freiwilligem Verdunsten lässt sie wasserfreie Säure nebst wenig Hydrat. Berzelius.

b. Mit Säuren, zu *Telluroxydsalzen.* Das wasserfreie Telluroxyd löst sich in den meisten Säuren sehr wenig, nur in Salzsaure reichlicher; das Hydrat löst sich leicht; das schwefel- und salpeter-saure Salz erhält man auch durch Behandeln des Metalls mit der Säure. Die Telluroxydsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie schmecken widrig metallisch, fast wie Antimonoxydsalze, Berzelius;

sie wirken stark brechenerregend, Kölreuter. — Nach dem Glühen mit Kali und Kohle geben sie mit Wasser eine rothe Lösung. Berzelius. — Phosphor fällt aus ihnen metallisches Tellur, Berzelius; in Weingeist gelöster Phosphor gibt einen weifsen, sich langsam schwärzenden Niederschlag. Fischer. — Schweflige Säure fällt aus den Salzen metallisches Tellur. Wehrle (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 138). Daher dient wässrige schweflige Säure oder zweifach-schwefligsaures Ammoniak, Kali oder Natron als wichtiges Scheidungsmittel des Tellurs. Damit das Wasser, in welchem die schweflige Säure und ihre Salze gelöst sind, kein basisches Tellursalz fälle, welches dann nicht mehr reducirt wird, muss die Tellurlösung viel freie Salzsäure halten. Ist die Lösung kalt, so bleibt sie nach der Vermischung anfangs wasserhell, wird dann bräunlich und trübt sich dann durch Fällung des Tellurs; ist sie warm, so entsteht sogleich ein bei durchfallendem Lichte blaues, bei auffallendem Lichte graues, trübes Gemisch. Die Fällung erfolgt um so rascher und vollständiger, je concentrirter und wärmer die Lösung. In der Kälte ist die Fällung auch bei überschüssiger schwefliger Säure nicht vollständig, daher beim Erwärmen neue Trübung erfolgt; aber bei längerem Erhitzen an der Luft kann sich nach Verflüchtigung der übrigen schwefligen Säure wieder Tellur durch die Luft oxydiren und lösen; man erhitzt daher zuletzt unter Zusatz von überschüssigem schwefligsauren Kali bis zum Kochen. Hält die Tellurlösung Salpetersäure, so fällt zwar Tellur nieder, löst sich aber unter Stickoxydentwicklung wieder auf; hält die Flüssigkeit selenige Säure, so fällt mit dem Tellur das Selen nieder; auch einige Metalle, welche für sich durch schweflige Säure nicht reducirt und gefällt werden, fallen in Gesellschaft des Tellurs mit nieder; so Gold und Silber vollständig, Wismuth und Kupfer in geringer Menge und in noch geringerer Eisen. Das gefällte Tellur muss so ausgewaschen werden, dass das Filter immer mit der Flüssigkeit gefüllt ist, damit sich das Tellur nicht oxydire und in der noch vorhandenen Säure löse. Daher ist es gut, das Durchgelaufene durch Abdampfen zu concentriren, und das etwa wieder gelöste Tellur wieder durch schwefligsaures Ammoniak zu fällen. Berzelius. — Zink, Zinn, Antimon, Klaproth, Eisen, Kupfer, Berzelius, Kadmium, Blei und Quecksilber, Fischer, fällen das Tellur metallisch. Das Tellur wird meist als schwarzes Pulver gefällt, welches beim Reiben Metallglanz annimmt; aber Blei fällt es dendritisch; die Fällung ist nicht leicht vollständig; zuletzt fällt oft ein basisches Tellursalz nieder, oder eine Verbindung der tellurigen Säure mit dem andern Metalloxyde. Fischer (*Pogg.* 12, 502). — Auch salzsaures Zinnoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul fällen das Tellur metallisch. Ersteres gibt einen schwarzen faserigen Niederschlag, und bei gröfserer Verdünnung erst nach einiger Zeit eine braune Färbung, welche bei 1 Th. Telluroxyd auf 60000 Th. Flüssigkeit noch bemerklich ist. Der Eisenvitriol fällt das Tellur nur bei völliger Neutralisation der Tellursalze und einer bestimmten Concentration. Fischer (*Pogg.* 13, 257). — Die Auflösungen des Tellurs in unorganischen Säuren (nicht die in Pflanzensäuren) geben, wofern sie nicht sehr viel überschüssige Säure halten, bei stärkerer Verdünnung mit Wasser einen weifsen Niederschlag, welcher theils Telluroxydhydrat, theils ein basisches Salz ist, dem sich durch wiederholtes Waschen mit warmem Wasser die übrige Säure entziehen lässt; die über dem Niederschlag stehende verdünnte Säure hält nur noch wenig Telluroxyd gelöst. — Aetzendes oder einfach- und zweifach-

kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällen Telluroxydhydrat in dicken weifsen Flocken, die sich im Ueberschuss des Alkali's (in kohlensaurem Alkali jedoch erst beim Erwärmen) völlig lösen. — Phosphorsaures Natron gibt einen weifsen Niederschlag. — Hydrothion und Hydrothion-Ammoniak fällt schwarzbraunes Schwefeltellur, im Ueberschuss des Hydrothionalkali's leicht löslich. — Essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul geben nach FISCHER einen weifsen, Kupferoxyd-Ammoniak einen graublauen Niederschlag. — Galläpfeltinctur gibt isabellgelbe Flocken. — Ohne fällende Wirkung sind: Kleesäure und Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium.

c. Mit Salzbasen zu *tellurigsauren Salzen, Tellurites.* Die Verbindungen mit den löslichen Alkalien lassen sich unmittelbar auf nassem oder trocknem Wege darstellen. Die wasserfreie tellurige Säure löst sich sehr langsam in wässrigem Ammoniak, leicht in wässrigem Kali und Natron, und nur bei anhaltendem Kochen in wässrigem kohlensauren Natron oder Kali; sie lässt sich aber leicht mit kohlensaurem Kali oder Natron zusammenschmelzen, unter Austreibung der Kohlensäure. Das Hydrat der tellurigen Säure löst sich leicht in erwärmten wässrigen ätzenden und kohlensauren Alkalien, welche es in 2fach-kohlensaure verwandelt, und aus denen es nur in der Wärme die Kohlensäure austreibt. Die übrigen Salze erhält man theils durch Zusammenschmelzen, theils durch Fällen eines in Wasser gelösten tellurigsauren Alkali's mit einem Salze der schwer löslichen Alkalien, Erden oder schweren Metalloxyde. — In den tellurigsauren Salzen ist 1 At. Basis mit 1, 2 oder 4 At. Säure vereinigt. — Sie sind schmelzbar und gestehen beim Erkalten meistens krystallisch; die 4fach-tellurigsauren Alkalien bilden jedoch ein Glas. — Sie sind farblos, wenn die Basis keine Farbe besitzt; sie schmecken, wenn sie löslich sind, metallisch. — Kohle reducirt in der Glühhitze die meisten, zum Theil unter schwacher Verpuffung, zu Tellurmetall, welches, in einer offenen Röhre geröstet, ein Sublimat von telluriger Säure liefert. Reducirt man sie auf der Kohle vor dem Löthrohr, so ertheilen sie der Löthrohrflamme eine grüne Farbe. — Beim Glühen mit Kalium oder mit kohlensaurem Kali und Kohle erzeugen sie Tellurkalium, welches sich in Wasser mit weinrother Farbe löst. Bei tellurigsaurem Zinkoxyd, Silberoxyd und einigen andern gelingt dieses nicht. — Die Salze des Ammoniaks, Kali's und Natrons lösen sich leicht in Wasser, die des Baryts, Strontians und Kalks schwierig, die der Erden und schweren Metalloxyde nicht. Die wässrige Lösung wird schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Fast alle tellurigsaure Salze lösen sich in concentrirter Salzsäure, und zwar, ohne beim Erhitzen Chlor zu entwickeln, und die Lösung zeigt die Reactionen der Telluroxydsalze, insoweit als die Gegenwart der stärkeren Basis den Erfolg nicht abändert. BERZELIUS.

B. *Tellursäure.* TeO^3.

Bildung. 1. Beim Schmelzen der tellurigen Säure mit salpetersaurem Kali. — 2. Beim Einwirken von Chlor auf tellurigsaures Kali. — 3. In geringer Menge beim Auflösen von Tellur in Salpetersalzsäure. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man schmelzt 1 Th. tellurige Säure mit 1 Th. kohlensaurem Kali (oder Natron), löst in Wasser, und fügt zu der Lösung wenigstens noch 1 Th. Kalihydrat; oder man löst tellurige Säure in ungefähr doppelt so viel Kalilauge, als zur Neutralisation nöthig ist. Durch die auf eine dieser 2 Weisen erhaltene Lösung von basisch tellurigsaurem Kali leitet man Chlorgas, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist, und die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Man fällt durch einige Tropfen salzsauren Baryt die etwa vorhandene Schwefel- oder Selen-Säure, filtrirt, falls ein Niederschlag erfolgte, übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, und fügt so lange salzsauren Baryt hinzu, als tellursaurer Baryt niederfällt. Der im ersten Augenblicke voluminose Niederschlag muss bald zu Krystallkörnen zusammengehen, die sich schnell setzen; thut er dieses nicht, so hält er tellurigsauren Baryt beigemengt. Man wascht den Niederschlag, da er etwas löslich ist, mit eiskaltem Wasser. Filtrat und Waschwasser, eingekocht, und mit Ammoniak gemischt, setzt noch etwas tellursauren Baryt ab. Man digerirt entweder 4 Th. des in gelinder Wärme getrockneten Niederschlags mit 1 Th. Vitriolöl und 4 bis 8 Th. Wasser, dampft das Filtrat zuerst im Wasserbade ab, und überlässt es dann zum Krystallisiren dem freiwilligen Verdunsten. Oder, weniger gut: Man löst den tellursauren Baryt in verdünnter Salpetersäure, und fällt den Baryt durch Schwefelsäure, dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ab, um die Salpetersäure zu verjagen, löst wieder in Wasser und lässt freiwillig verdunsten. Bei Gegenwart von Schwefelsäure erhält man die deutlichsten Krystalle. Um die Krystalle von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, werden sie entweder gepulvert und mit Weingeist gewaschen; oder man dampft ihre wässrige Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, lässt den Rückstand noch einige Stunden in dieser Hitze, zieht ihn nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aus, welches fast blofs die Schwefelsäure aufnimmt, löst den Rückstand in kochendem Wasser, wobei tellurige Säure zurückbleibt, und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten. — Auch kann man aus der mit Chlor behandelten Flüssigkeit durch eine kochende Lösung des Chlorblei's tellursaures Bleioxyd fällen, und dieses nach völligem Auswaschen nach der unter (2) anzugebenden Weise durch Hydrothion zersetzen. BERZELIUS.

2. Man erhitzt ein Gemenge von telluriger Säure und Salpeter unter beständigem Umrühren, bis die anfangs dunkelroth gewordene Masse sich in eine wasserhelle Flüssigkeit

verwandelt hat, wobei die Hitze höchstens bis zum Dunkelrothglühen am Boden des Tiegels steigen darf, weil durch höhere Temperatur das erzeugte tellursaure Kali wieder in tellurigsaures verwandelt wird. Aus der erkalteten und gepulverten Masse zieht man durch kaltes Wasser salpeter-, tellurig- und tellur-saures Kali. Das ungelöst bleibende 2fach-tellursaure Kali wird in kochendem Wasser gelöst, durch Ammoniak neutralisirt, und entweder durch salzsauren Baryt oder durch salpetersaures Bleioxyd gefällt. Den tellursauren Baryt behandelt man wie bei (1); das gewaschene tellursaure Bleioxyd wird entweder, gleich dem tellursauren Baryt, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; oder, da die Tellursäure in der Kälte nicht sogleich durch Hydrothion zersetzt wird, so vertheilt man das tellursaure Bleioxyd in Wasser, zersetzt es rasch durch einen Strom von Hydrothiongas, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln danach riecht, entfernt diesen Ueberschuss des Hydrothions schnell durch etwas, im Vorrath behaltenes, tellursaures Bleioxyd, filtrirt und verdunstet. Berzelius.

Die auf eine dieser Weisen erhaltene krystallisirte Säure wird durch Erhitzen nicht ganz bis zum Glühen in die wasserfreie verwandelt. Hat man durch zu starkes Erhitzen einen Theil der Tellursäure in tellurige verwandelt, so lässt sich diese durch kalte concentrirte Salzsäure ausziehen. Berzelius.

Eigenschaften. Pomeranzengelbe Masse, von der Form der Krystalle.

			Berzelius.
Te	64	72,73	72,77
3 O	24	27,27	27,23
TeO^3	88	100,00	100,00

Zersetzungen. Durch eine Hitze, die noch weit unter dem Schmelzpuncte der tellurigen Säure liegt, zerfällt die Tellursäure in Sauerstoffgas und weifse, pulverige tellurige Säure. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Tellursäure nur beim Erhitzen und langsam in Chlorgas und in salzsaures Telluroxyd.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Tellursäurehydrat.* — Durch Erhitzen der krystallisirten Säure bis zu 160°. Die Krystalle liefern unter Beibehaltung ihrer Form eine undurchsichtige, in der Hitze gelbe, nach dem Erkalten weifse Materie.

			Berzelius.
TeO^3	88	90,72	90,74
HO	9	9,28	9,26
HO,TeO^3	97	100,00	100,00

β. *Krystallisirte Tellursäure.* — Durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung. — Farblose, ziemlich grofse, oft der Länge nach gestreifte, plattgedrückte 6seitige Säulen, mit 4 Flächen sehr stumpf zugespitzt (etwa *Fig.* 67 ?), oder, beim Anschiefsen aus einer Schwefelsäure haltenden oder einer warmen concentrirten Lösung: sehr kurze 8seitige Säulen.

Röthet schwach Lackmus. Schmeckt nicht sauer, sondern metallisch, fast wie salpetersaures Silberoxyd. — Die Krystalle behalten bei 100° ihre 3 At. Wasser zurück; bei 160° verlieren sie 15,6 Proc. (2 At.) und lassen Hydrat; bei stärkerer, nicht zum Glühen gehender Hitze verlieren sie die übrigen 7,9 Proc. (1 At.) Wasser und lassen wasserfreie Säure, welche bei noch stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von 7 Proc. Sauerstoffgas in 69,5 Proc. tellurige Säure übergeht.

			BERZELIUS.
TeO^3	88	76,52	76,5
3 HO	27	23,48	23,5
$3HO, TeO^3$	115	100,00	100,0

γ. *Wässrige Tellursäure.* — Die wasserfreie Säure löst sich selbst in kochendem Wasser durchaus nicht, und ihr feines Pulver suspendirt sich nur in Wasser zu einer gelblichen Milch. Das Tellursäurehydrat löst sich leicht in heifsem, sehr langsam, aber vollständig in kaltem Wasser. Die krystallisirte Säure löst sich in kaltem Wasser langsam, aber reichlich. 1 Th. löst sich in 1,63 Th. Wasser von 19,5°, und in kochendem fast nach jedem Verhältnisse. Die Lösung, im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampft, gesteht beim Erkalten krystallisch; im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, lässt sie eine milchweifse, nicht krystallische Masse, welche nach dem Erkalten mit Wasser zuerst zu durchscheinenden Flocken zerfällt, und sich dann sehr langsam löst. Die mit Hydrothion gesättigte wässrige Lösung setzt langsam in der Kälte, schneller in der Wärme, Dreifachschwefeltellur ab. Aus der gesättigten wässrigen Lösung fällt stärkerer Weingeist einen Theil der Tellursäure.

Mit andern Säuren geht die Tellursäure keine Verbindungen ein; die wasserfreie löst sich nicht in kalter Salz- und in heifser Salpeter-Säure.

b. Mit Salzbasen zu *tellursauren Salzen, Tellurates.* — Die Tellursäure hat eine geringe Affinität zu den Basen. Das Tellursäurehydrat entzieht wässrigen kohlensauren Alkalien in der Kälte nur soviel Alkali, dass ein zweifach-saures Salz entsteht. Die wasserfreie Tellursäure löst sich nicht in kochendem Kali, wenn dieses nicht so concentrirt ist, dass es beim Erkalten gesteht. — Es gibt drittel-, zweidrittel-, einfach-, zweifach- und vierfach-tellursaure Salze. — Sie sind farblos, wenn die Basis nicht gefärbt ist. Die einfachtellursauren Alkalien schmecken ätzend alkalisch; die zweifachsauren schmecken und reagiren auch noch alkalisch; daneben zeigen sie einen metallischen Geschmack. — Die tellursauren Salze werden beim Glühen unter Schmelzung, gelber und brauner Färbung und Entwicklung von Sauerstoffgas in tellurigsaure Salze verwandelt. Mehrere 4fach-tellursaure Alkalien, die im gewässerten Zustande farblos und in Wasser löslich sind, gehen beim Erhitzen nicht bis zum Glühen, unter

Wasserverlust in einen gelben, in Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien unlöslichen Zustand über. BERZELIUS nimmt daher 2 isomere Modificationen der Tellursäure an; die unlösliche befindet sich in der wasserfreien Tellursäure und in den eben erwähnten entwässerten gelben Salzen; die lösliche in dem Tellursäurehydrat und in den gewöhnlichen tellursauren Salzen. — Viele tellursaure Salze werden auf der Kohle vor dem Löthrohr, meistens unter schwacher Verpuffung, zu einem Tellurmetall reducirt. Dieses gibt dann, in einer offenen Röhre geröstet, ein Sublimat von telluriger Säure. — Mit Kalium oder mit Kohle und kohlensaurem Kali geglüht, liefern die meisten eine Masse, die das Wasser durch Mittheilung von Tellurkalium weinroth färbt. — Die meisten Säuren, auch überschüssige Essigsäure, entziehen den Alkalisalzen die Basis; Galläpfeltinctur fällt ihre wässrige Lösung. — Die Auflösung der tellursauren Salze in kalter concentrirter Salzsäure ist nicht gelb, und wird nicht durch Wasser gefällt; aber beim Erhitzen entwickelt sie Chlor und wird dadurch gelb und, wenn die Salzsäure nicht zu sehr vorwaltet, durch Wasser fällbar; beim Erwärmen mit schwefliger Säure setzt die salzsaure Lösung Tellur ab. — Die Salze der löslicheren Alkalien lösen sich ziemlich leicht in Wasser, und zwar die 4fach-sauren am wenigsten, so dass wenig Alkali, zu der wässrigen Säure gefügt, einen Niederschlag bewirkt, der sich in mehr *Alkali* wieder löst. Die Salze der erdigen Alkalien lösen sich wenig, und zwar die 2 und 4fach-sauren leichter, als die einfachsauren; die Salze der Erden und schweren Metalloxyde lösen sich fast gar nicht, doch zieht Wasser aus einigen derselben ein saures Salz, unter Zurücklassung eines basischen. Die wässrige Lösung der leichter löslichen Salze gibt mit salzsaurem Baryt einen erst voluminosen, dann körnigen Niederschlag, welcher sich in Salz- oder Salpeter-Säure löst. BERZELIUS.

Die krystallisirte Tellursäure löst sich nicht in absolutem, wenig in wässrigem Weingeist.

Tellur und Wasserstoff.

RITTER (*Gilb.* 29, 148) zeigte, dass, wenn im Kreise der Volta'schen Säule die —Elektricität dem Wasser mittelst Tellurs zugeführt wird, sich an ihm kein Wasserstoffgas entwickelt, indem sich *Tellur-Hydrür* oder *Wasserstofftellur* von stark färbender Wirkung erzeuge. H. DAVY (*Gilb.* 37, 49) fand, dass sich das Wasser in der Nähe des Tellurs purpurn färbt durch Bildung von Hydrotellur, und dass durch den Luftzutritt daraus ein braunes Pulver gefällt wird, welches er als eine Verbindung des Tellurs mit weniger Wasserstoff, oder als Wasserstofftellur betrachtete. Nach MAGNUS (*Pogg.* 17, 521) ist jedoch dieses braune Pulver metallisches Tellur, und es gibt demnach kein Wasserstofftellur. Das braune Pulver fällt auch bei Anwendung von ausgekochtem Wasser nieder, weil sich der am + Pole freiwerdende Sauerstoff darin verbreitet. Hält das Wasser eine Säure, so setzt es kein braunes Pulver ab, weil sich das erzeugte Hydrotellur, welches von sauren Flüssigkeiten minder absorbirbar ist, sogleich als Gas entwickelt. MAGNUS.

Hydrotellur. HTe.

Hydrotellursäure, Hydrotellurgas, Tellurwasserstoffsäure, Tellurwasserstoffgas, Acide hydrotellurique, Acide tellurhydrique, Gas hydrogène telluré.

Darstellung. Man bringt in eine Gasentwicklungsflasche Tellurkalium, H. Davy, oder Tellurzink, oder Tellureisen, Berzelius, mit wässriger Salzsäure zusammen und fängt das Gas über Quecksilber auf.

Eigenschaften. Farbloses Gas; riecht eigenthümlich unangenehm, dem Hydrothiongase sehr ähnlich. Röthet anfangs Lackmus, verliert jedoch diese Eigenschaft durch Waschen mit Wasser, entweder, weil das lufthaltige Wasser das Gas zerstört, oder weil es die beigemengte Salzsäure entzieht. H. Davy. Spec. Gew. 4,489. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 68, 424).

				Maafs.	Spec. Gew.	M. Spec. Gw.
Te	64	98,46	Tellurdampf?	1	26,6112 =	$^1/_6$ 4,4352
H	1	1,54	Wasserstoffgas	6	0,4158 =	1 0,0693
HTe	65	100,00	Hydrotellurgas	6	27,0270 =	1 4,5045

Zersetzungen. 1. Das Gas entzündet sich in Berührung mit Luft durch einen flammenden Körper und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Wasser und Telluroxyd. H. Davy. — 2. Chlorgas schlägt aus dem Gase sogleich Tellur nieder, welches sich bald in Chlortellur verwandelt. H. Davy. — 3. Erhitztes Zinn entzieht dem Gase das Tellur, Wasserstoffgas von unverändertem Volum lassend. Bineau. — 4. Das Gas zersetzt sich mit vielen, in Säuren gelösten, schweren Metalloxyden in Wasser und in Tellurmetall. Berzelius.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässriges Hydrotellur.* Das Wasser verwandelt sich durch Absorption des Hydrotellur-Gases in eine blassrothe Flüssigkeit, welche, der Luft ausgesetzt, braun wird und metallisches Tellur absetzt. H. Davy.

b. Mit den löslichen Alkalien zu rothen *Hydrotellur-Alkalien*, die man auch als gewässerte Telluralkalimetalle betrachten kann. z. B. KO,HTe = KTe + HO.

Tellur und Phosphor.

Phosphorsaures Telluroxyd. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Berzelius.

Tellur und Schwefel.

A. *Schwefel-Tellur.* — Beide Stoffe lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Der Schwefel gibt mit wenig Tellur ein gelbrothes, mit mehr ein bei durchfallendem Lichte rothes, bei auffallendem schwarzes, und mit noch mehr Tellur ein undurchsichtiges bleigraues Gemisch. Berzelius.

a. *Zweifach-Schwefeltellur.* — *Telluriges Sulfid.* — 1. Man leitet durch ein Telluroxydsalz Hydrothiongas. — 2. Man leitet durch ein wässriges tellurigsaures Alkali Hydrothiongas, bis es in Zweifach-Schwefeltellurmetall verwandelt ist, und fällt durch eine Säure. — Der nach 1 oder 2 entstehende anfangs flockige, braune, durchscheinende Niederschlag wird bald dunkler, fast schwarz. — 3. Man setzt ein wässriges Zweifach-Schwefeltelluralkalimetall der Luft aus. Hier scheidet sich das Zweifachschwefeltellur als eine metallglänzende, nicht krystallische Haut ab. BERZELIUS.

Braunschwarz; erhält unter dem Polirstahl Metallglanz und bleigraue Farbe. Erweicht sich beim Erhitzen, ohne vollständig zu schmelzen, schwillt an, und gesteht beim Erkalten zu einer blasigen, grauen, halbmetallglänzenden, leicht zu pulvernden, die Elektricität nicht leitenden Masse. — In einer Retorte stärker und anhaltend erhitzt, zerfällt es in überdestillirenden Schwefel, der durch wenig Tellur dunkelroth, dann schwarz gefärbt wird, und in zurückbleibendes Tellur, völlig frei von Schwefel. — Ist dem Schwefeltellur ein anderes Schwefelmetall beigemischt, so verliert auch dieses seinen Schwefel, so dass ein Tellurmetall bleibt. Es löst sich langsam, aber vollständig, mit dunkelgelber Farbe, in kochendem Kali oder Natron; nur in frisch gefälltem Zustande löst es sich ein wenig, mit blassgelber Farbe in concentrirtem Ammoniak, welches jedoch das etwa beigemengte Schwefelarsen mit Leichtigkeit auszieht. BERZELIUS.

Te	64	66,67
2 S	32	33,33
TeS^2	96	100,00

Das Zweifachschwefeltellur bildet mit basischen Schwefelmetallen die *Zweifach-Schwefeltellurmetalle* oder *Sulfotellurite.* Man erhält die Verbindungen der Alkalimetalle und des Magniums am besten, indem man die wässrige Lösung des tellurigsauren Alkalis mit Hydrothiongas sättigt. Jedoch fallen, wenn man einfach-tellurigsaures Alkali anwendet, $^2/_3$ des erzeugten Schwefeltellurs nieder, weil 3 At. eines wässrigen Schwefelalkalimetalls nur 1 At. Zweifachschwefeltellur aufzunehmen vermögen. Wenigstens zeigt sich dieses Verhältniss bei der Natriumverbindung, welche $3NaS,TeS^2$ ist. Es lässt sich zwar mit den zur Trockne gebrachten Verbindungen mehr Zweifachschwefeltellur zusammenschmelzen, doch bleibt dieses beim Auflösen in Wasser wieder zurück. — Aus Zweifach-Hydrothionalkalien treibt das Zweifachschwefeltellur das überschüssige Hydrothion erst beim Kochen aus, dieselbe Lösung bildend; die höheren Schwefelungsstufen zersetzt es nur langsam und unvollständig. — Mit tellurigsaurem Alkali gemischt, erhält man diese Verbindungen beim Auflösen des Zweifachschwefeltellurs in wässrigem Kali oder Natron. Etwa so: $[9KO + 5TeS^2 = 3(KO,TeO^2) + 2(3KS,TeS^2)]$. — Die Verbindungen der Erd- und schweren Metalle erhält man durch doppelte Affinität. — Die trock-

nen Verbindungen der Alkalimetalle sind braungelb, die Krystallwasser haltenden und ihre wässrigen Lösungen blassgelb. Die trocknen Verbindungen der Alkalimetalle lassen sich bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung glühen, und halten sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich lange; im gelösten Zustande zersetzen sie sich schnell, indem sich das Schwefelalkalimetall in unterschwefligsaures Salz verwandelt, während sich das Zweifachschwefeltellur an der Oberfläche der Flüssigkeit als eine graue metallische Haut abscheidet. Sie lösen sich leicht in Wasser, weniger leicht, unter Ausscheidung von Schwefeltellur und mit dunkelgelber Färbung in Weingeist. Säuren fällen aus ihnen das Zweifachschwefeltellur. — Die Verbindungen der schweren Metalle, in verschlossenen Gefäfsen geglüht, zersetzen sich meistens, indem das Schwefeltellur seinen Schwefel verliert, und sich entweder des basischeren Metalls völlig bemächtigt, unter Austreibung sämmtlichen Schwefels, oder eines Theils, so dass entweder blofs Tellurmetall, oder ein Gemenge desselben mit basischem Schwefelmetall bleibt. Berzelius.

b. *Dreifach-Schwefeltellur.* — *Tellursulfid.* — Eine verdünnte wässrige Lösung der Tellursäure, mit Hydrothiongas gesättigt, und in einem verschlossenen Glase an einen warmen Ort gestellt, wird unter Beibehaltung der Durchsichtigkeit braun, und setzt unter Entfärbung Dreifachschwefeltellur ab, welches die Wandungen als eine schwarzgraue, metallglänzende, leicht in Flittern abzureibende Haut überzieht. — Die Verbindungen desselben mit basischeren Schwefelmetallen, die *Dreifach-Schwefeltellurmetalle* oder *Sulfotellurate* sind nicht genauer untersucht. Berzelius.

c. *Vierfach-Schwefeltellur.* — Tellur und Schwefel, zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen, liefern eine bleifarbene strahlige Masse. Klaproth.

B. *Schwefelsaures Telluroxydul?* — Tellur, mit 100 Vitriolöl übergossen, färbt dieses in der Kälte schön amethystroth; wenig zu der Auflösung gefügtes Wasser zerstört die Farbe, unter Fällung braunschwarzer Flocken von metallischem Tellur. Müller von Reichenstein, Klaproth. — Wasserfreie Schwefelsäure, mit Tellurpulver in eine Röhre eingeschmolzen, gibt blofs an einigen Puncten rothe Färbung, wohl von Feuchtigkeit herrührend, bleibt übrigens auch nach längerer Zeit, auch beim Schmelzen ungefärbt. Wenn aber bei nicht völlig ausgeschlossener Luft die Schwefelsäure eine Spur Wasser aufnimmt, löst sie das Tellur besonders reichlich mit rother Farbe und unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Lösung hält auf 9,4 Th. Säure 1 Th. Tellur, und lässt hiervon bei Wasserzusatz 0,9 Th. metallisch fallen, während 0,1 Th. als Oxyd gelöst bleibt. — In kaltem rauchenden Vitriolöl löst sich das gepulverte Tellur im Verhältniss von 1 : 48, und noch mit deutlichem Geruch nach schwefliger Säure, auch bei Abhaltung aller Feuchtigkeit der Luft. — In nicht rauchendem Vitriolöl löst sich blofs $\frac{1}{2000}$ Tellur, und ohne merklichen Geruch nach schwefliger Säure. — Mit mäfsig erwärmtem bildet das Tellur eine dunklere, mehr violett gefärbte Lösung; die Auflösung geht so lange mit dieser Färbung vor sich, als das Vitriolöl nicht kocht; dann entfärbt sich

die Flüssigkeit unter Bildung von schwefelsaurem Telluroxyd. Wahrscheinlich hält die rothe Lösung ein niedrigeres Oxyd des Tellurs; bei Wasserzusatz wird es theils durch die noch vorhandene schweflige Säure zu Metall reducirt; theils zerfällt es in Metall und in gelöst bleibendes Oxyd. N. W. FISCHER (*Pogg.* 12, 153; 15, 77; 16, 118). — Die rothe Lösung hält sich in verschlossenen Gefäfsen lange Zeit unverändert; an der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und entfärbt sich, indem sich das Tellur auf Kosten der Schwefelsäure in Oxyd verwandelt, sie riecht daher an der Luft beständig nach schwefliger Säure; aber beim Auflösen des Metalls in Vitriolöl entwickelt sich kein Geruch nach schwefliger Säure, und die rothe Lösung hält daher metallisches Tellur in Verbindung mit Schwefelsäure, entsprechend der Auflösung des Schwefels und Selens in Schwefelsäure. MAGNUS (*Pogg.* 10, 491). — Für die Ansicht von MAGNUS spricht die rothe Farbe der Lösung, welche mit der des wässrigen Tellurkaliums übereinkommt. BERZELIUS.

C. *Schwefelsaures Telluroxyd.* — a. *Basisch.* — Man erhitzt das trockne Salz b in einer Retorte, bis ein Theil der Schwefelsäure entwichen ist; es bleibt ein leicht flüssiger, während des Schmelzens gelber, nach dem Erkalten wasserheller, glasähnlicher Rückstand, welcher bei stärkerem Erhitzen im offnen Tiegel alle Schwefelsäure verliert, geschmolzenes Telluroxyd lassend, welches zu einer krystallischen undurchsichtigen Masse erstarrt. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Tellurpulver, mit Vitriolöl zu einem dünnen Brei gemacht, liefert beim Erhitzen eine purpurrothe Masse, welche sich erst, wenn nichts Flüssiges mehr übrig ist, unter Entwicklung schwefliger Säure entfärbt. Nach Verjagung des überschüssigen Vitriolöls bleibt eine weifse, erdige Masse, von erst trocknendem, dann metallischem Geschmack. Sie lässt beim Glühen unter Schmelzung erst Salz a, dann Telluroxyd. Sie wird durch Wasser in Telluroxyd und in verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die sehr wenig Oxyd aufgelöst enthält. Sie löst sich in warmer Salz- oder Salpeter-Säure, und scheidet sich daraus, wenn die Lösung gesättigt ist, beim Erkalten in Körnern ab. BERZELIUS. Löst man 1 At. Tellurpulver in 1 At. Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt ist, in der Wärme, unter Zusatz von concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten viel wasserfreie tellurige Säure ab, und die davon abgegossene Flüssigkeit liefert nach dem Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure perlglänzende Schuppen des 2fachsauren Salzes. BERZELIUS.

Erhitzt man Tellur mit überschüssigem Vitriolöl, bis beim Kochen die rothe Lösung entfärbt ist, so fällt beim Erkalten ein leicht in Wasser lösliches Salz nieder. Die darüber stehende Flüssigkeit löst langsam Tellur mit rother Farbe und wird auch nach längerer Zeit durch ein Zinkstäbchen ein wenig geröthet. FISCHER. — Das Tellur löst sich in Vitriolöl, das mit 2 bis 3 Wasser, und mit etwas Salpetersäure vermischt ist, zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die durch eine gröfsere Menge Wassers nicht zersetzt wird. KLAPROTH.

Tellur und Selen.

Selen-Tellur. — Beide Stoffe sind nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzbar. Sie vereinigen sich unter Wärmeentwicklung zu einer eisenschwarzen, spröden Masse von

krystallischem Bruche, welche schon unter der Glühhitze in dünnen Fluss kommt, und in höherer Temperatur kocht und, bei abgehaltener Luft. unzersetzt verdampft, während sie sich an der Luft leicht zu durchsichtigen Tropfen, welche selenigsaures Telluroxyd zu sein scheinen, oxydirt. BERZELIUS.

Tellur und Iod.

Tellur und Iod vereinigen sich nach jedem Verhältnisse.

A. *Iodtellur mit geringem Iodgehalt.* Durch Erhitzen von b, oder durch Zusammenschmelzen von viel Tellur mit wenig Iod erhält man eine metallische Masse. BERZELIUS.

B. *Einfach-Iodtellur.* — *Telluriodür.* — TeJ. — Man erhitzt in einem Destillirapparat ein gepulvertes Gemenge von 1 At. Tellur und etwas mehr als 1 At. Iod sehr gelinde. Während das überschussige Iod weiter geht, sublimirt sich das Einfachiodtellur in schwarzen, etwas metallglänzenden, krystallischen Flocken, leicht schmelz- und verdampfbar, und nach dem Schmelzen von nicht krystallischem Bruche. — Bei raschem Erhitzen geht es unter Verlust von Iod in A über. Bei der Digestion mit wässriger Salzsäure oder Ammoniak lässt es zuletzt metallisches Tellur. Von Wasser, selbst kochendem, wird es nicht angegriffen. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Iodtellur.* — *Telluriodid.* — Man digerirt fein gepulvertes Telluroxydhydrat in einer bedeckten Flasche längere Zeit mit überschüssigem wässrigen Hydriod. Das Telluroxyd verwandelt sich in zusammenbackendes, dunkelgraues Zweifach-Iodtellur. Hiervon löst sich eine kleine Menge in dem überschüssigen Hydriod mit dunkelbrauner Farbe, und kann daraus durch Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl und gebranntem Kalk, welcher das Hydriod und überschüssige Iod aufnimmt, in eisengrauen Säulen erhalten werden. Digerirt man längere Zeit Tellurpulver mit Iod und Wasser, so enthält die vom Ungelösten abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit nur wenig Zweifachiodtellur in überschüssigem Iod gelöst; beim Abdampfen wird sie unter Iodverlust immer blasser, und lässt schwarzes Zweifachiodtellur.

Feine, fast schwarze Körner, oder eisengraue Säulen.

Te	64	20,25
2 J	252	79,75
TeJ^2	316	100,00

Das Zweifachiodtellur schmilzt beim Erhitzen, und entwickelt beim Kochen zuerst reines, dann immer tellurreicheres Iod, bis die Verbindung A zurückbleibt. — Durch Wasser wird es zersetzt in tellurigsaures Zweifachiodtellur, welches die Gestalt des angewandten Zweifachiodtellurs behält, und in wässriges Hydriod, welches wenig Zweifachiodtellur gelöst enthält. BERZELIUS. Kaltes Wasser wirkt wenig zersetzend und bleibt farblos, nimmt jedoch etwas Hydriod auf; kochendes färbt sich dunkelbraun; nach völligem Auskochen lassen 100 Th. Zweifachiodtellur 36,5 Th. tellurigsaures Zweifachiodtellur. Die braune Lösung entwickelt

beim Verdunsten Hydriod und Iod, und lässt das gelöste Zweifachiodtellur zurück. Berzelius. [$3TeJ^2 + 4HO = TeJ^2, 2TeO^2 + 4HJ$. Hiernach müssten 3 At. TeJ^2 = 948 Th., während sich $^2/_3$ seines Iods als Hydriod lösen, 1 At. $TeJ^2, 2TeO^2$ = 376 Th. liefern. 948 : 376 = 100 : 39,66; also müssten 100 Th. Zweifachiodtellur 39,76 Th. tellurigsaures Zweifachiodtellur geben; da sich aber eine geringe Menge des Zweifachiodtellurs in dem wässrigem Hydriod löst, so erhält man blofs 36,5.] — Das Zweifachiodtellur löst sich in Weingeist, aber selbst in absolutem mit theilweiser Zersetzung. Berzelius.

Das Zweifachiodtellur vereinigt sich mit andern Iodmetallen, besonders mit denen der Alkalien. Man erhält diese *Zweifach-Iodtellurmetalle,* indem man die Lösung des Zweifachiodtellurs in concentrirtem Hydriod genau mit Alkali sättigt oder mit einem Hydriod-Alkali mischt, und das Gemisch freiwillig verdunsten lässt. Dagegen löst sich das feste Zweifachiodtellur nur schwierig in wässrigen Hydriod-Alkalien. Eisengraue glänzende Krystalle, deren braune Lösung in wenig Wasser durch mehr Wasser nur schwach gefällt wird. Berzelius.

D. *Tellurigsaures Zweifachiodtellur.* — Man kocht das Zweifachiodtellur mit erneuerten Mengen von Wasser aus. — Blassgraubraun, sehr schwer. — Schmilzt beim Erhitzen schwierig, gibt Spuren von Wasser, dann Iod, dem sehr wenig Tellur beigemischt ist, und zuletzt bei heftigem *Glühen* metallisches Tellur, in Tropfen sublimirt. Durch Wasser nicht zersetzbar. Berzelius.

E. *Hydriod-Zweifachiodtellur.* — Concentrirtes Hydriod, mit Zweifachiodtellur gesättigt, und im Vacuum über Vitriolöl und gelöschtem Kalk verdunstet, liefert lange, rechtwinklig-4seitige, metallglänzende Säulen. Diese, in eine Glasröhre eingeschmolzen, schmelzen in der Wärme der Hand zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt. In einem offenen Gefäfse schmelzen sie nicht bei 50 bis 60°, sondern geben einen braunen Rauch von, an der Luft zersetztem Hydriod, und lassen Zweifachiodtellur von der Form der Krystalle, aber matt und poros. Wasser zersetzt die Krystalle in niederfallendes Zweifachiodtellur und in verdünntes Hydriod, welches etwas Iodtellur mit brauner Farbe gelöst behält. Berzelius.

F. *Dreifach-Iodtellur* oder *Hydriod-Tellursäure.* — Wässrige Tellursäure gibt mit wässrigem Hydriod ein auch beim Vorwalten der erstern klares braunes Gemisch. Dasselbe setzt beim freiwilligen Verdunsten Zweifachiodtellur ab, während am Rande des Gefäfses die überschüssige Tellursäure farblos anschiefst. Es ist also beim Verdunsten $^1/_3$ des Iods entwichen. Mischt man Tellursäure und Hydriod in möglichst gesättigten Lösungen, so fällt sogleich Zweifachiodtellur als schwarzes Pulver nieder. Berzelius.

G. *Iodtellur mit überschüssigem Iod.* — Man schmelzt Iod in einer Glasröhre, lässt ein Stück Tellur hineinfallen, schüttelt einige Augenblicke und giefst das mit Tellur beladene Iod vom ungelösten Tellur ab. — Löst sich sehr langsam und spärlich, aber mit sehr dunkelbrauner Farbe in Wasser. Die Lösung entfärbt sich mit schwefligsaurem Ammoniak, und lasst bei Zusatz von Salzsaure metallisches Tellur fallen. Berzelius.

Tellur und Brom.

Brom und Tellur verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung.

A. *Bromtellur mit überschüssigem Tellur.* — Das Zweifachbromtellur lässt sich mit Tellur nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen.

B. *Einfach-Bromtellur.* — *Tellurbromür.* — TeBr. — Geht bei der Destillation eines, überschüssiges Tellur haltenden Gemisches als ein violetter Dampf über, welcher sich zu feinen schwarzen Krystallnadeln verdichtet, leicht schmelzbar, nach dem Erstarren ohne besondern Glanz und von nicht krystallischem Bruche; durch Wasser zersetzbar. Berzelius.

C. *Zweifach-Bromtellur.* — *Tellurbromid.* — Man bringt in eine mit Eis abgekühlte, unten zugeschmolzene Glasröhre Brom und dazu, unter öfterem Umrühren, nicht überschüssiges, gepulvertes Tellur, und verdunstet das überschüssige Brom im Wasserbade. — Rothgelbe Masse, bei schwacher Wärme zu einer dunkelrothen, durchsichtigen Flüssigkeit schmelzend, welche beim Erkalten krystallisch gesteht; verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in einen gelben Dampf, welcher sich theils als gelbes Mehl, theils in blassgelben Krystallnadeln sublimirt.

Te	64	28,99
2 Br	156,8	71,01
$TeBr^2$	220,8	100,00

Gewässertes Zweifach-Bromtellur oder *Zweifachhydrobrom-Telluroxyd.* — Das Zweifachbromtellur zieht an der Luft sehr langsam Feuchtigkeit an, und löst sich in sehr wenig Wasser ohne Zersetzung. Die gelbe Lösung, über Vitriolöl bis zur Syrupdicke abgedampft, lässt dunkelrubinrothe rhombische Tafeln, welche bei weiterem Eintrocknen unter Verlust ihres Wassers gelb und erdartig werden, und welche an der Luft äufserst schnell zerfliefsen. — Durch eine gröfsere Menge von Wasser zerfällt die gelbe Lösung in niederfallendes tellurigsaures Zweifachbromtellur und in farbloses verdünntes Hydrobrom, welches ein wenig Zweifachbromtellur gelöst behält.

Das Zweifachbromtellur bildet mit Bromalkalimetallen zinnoberrothe *Zweifach-Bromtellurmetalle.*

D. *Tellurigsaures Zweifachbromtellur.* — Zersetzt man Zweifachbromtellur durch kochendes Wasser und lässt erkalten, so krystallisirt eine gelbliche körnige Verbindung, welche beim Erhitzen, ohne aufzuschwellen, das meiste Zweifachbromtellur entwickelt, und nach dem Erkalten eine gelbe Krystallmasse lässt. Diese verwandelt sich nur bei sehr langem Glühen in reine tellurige Säure. — Die mit Wasser bis zur Entfärbung erhitzte wässrige Lösung von Zweifachbromtellur, auf dem Wasserbade verdunstet, lässt mit den letzten Mengen des Wassers Hydrobrom entweichen, und liefert einen nicht zerfliefslichen rothgelben Firniss, der durch die kleinste Menge Wasser milchweifs wird. Mehr Wasser entzieht der Verbindung das Brom. Berzelius.

Tellur und Chlor.

A. *Chlortellur mit überschüssigem Tellur.* — Einfachchlortellur lässt sich mit Tellur nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Ein solches Gemisch, in einer Retorte geglüht, lässt zuerst Einfachchlortellur übergehen, dann metallische Tropfen einer tellurreicheren Verbindung, und lässt einen dem Tellur ähnlichen Rückstand, aber leichter zu pulvern, und feuchtes Lackmuspapier röthend, vom noch anhängenden Chlor durch Schmelzen in Wasserstoffgas oder durch Kochen des Pulvers mit etwas Salzsäure, dann mit Wasser zu befreien. Berzelius.

B. *Einfach-Chlortellur.* — 1. Man leitet über stark erhitztes Tellur oder wasserfreie Tellursäure einen schwachen Strom von Chlorgas und befreit das überdestillirte Einfachchlortellur vom beigemischten Zweifachchlortellur durch theilweise Destillation, da ersteres flüchtiger ist, oder, weniger vollständig, durch Destillation über Tellurpulver. H. Rose (*Pogg.* 21, 443). — 2. Man mengt Zweifachchlortellur mit gleichviel Tellurpulver und destillirt das Einfachchlortellur über. Berzelius. — Schwarzer, nicht krystallischer Körper, von erdigem Bruch und gelbgrünem Pulver, leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzbar, flüchtiger als C. Sein Dampf ist wie der des Iods gefärbt, nur blasser, H. Rose; er ist purpurn, doch zieht sich die Farbe, wenn alle Luft aus dem Gefäfse getrieben ist, mehr ins Gelbe. Berzelius. Raucht nicht an der Luft. H. Rose.

			H. Rose.
Te	64	64,38	
Cl	35,4	35,62	37,04 bis 37,77
TeCl	99,4	100,00	

Wird an der Luft feucht und umgibt sich mit einem klaren Tropfen, der durch mehr Wasser milchig wird. Gibt mit mehr Wasser eine graue Flüssigkeit, indem sich tellurige Säure und metallisches Tellur zugleich ausscheiden; setzt,

mit wässriger Schwefel- oder Salz-Säure behandelt, welche die tellurige Säure gelöst behalten, blofs Tellur ab, in feinen Krystallen, 32,04 Proc., also die Hälfte des Tellurs betragend. H. Rose. [$2TeCl + 2HO + xSO^3 = Te + (TeO^2, 2HCl, xSO^3)$]. Auch beim Zusammenreiben des Einfachchlortellurs mit trocknem Kalk oder trocknem kohlensauren Natron scheidet sich ein Gemenge von Tellur und telluriger Säure ab. Berzelius. — Das Einfachchlortellur ist mit Salmiak verbindbar.

Einfach- und Zweifach-Chlortellur lassen sich nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; waltet Ersteres vor, so ist die Verbindung schwarz, und im Fluss undurchsichtig; beträgt es wenig, so ist sie gelblich und im geschmolzenen Zustande dunkelroth. Berzelius.

C. *Zweifach-Chlortellur*. — Das Tellur verbrennt im Chlorgase mit weifsem Lichte zu weifsem, leicht schmelz- und verdampf-baren Chlortellur. H. Davy. In der Kälte wirkt das Chlorgas nicht auf Tellurpulver, aber in gelinder Wärme unter Feuerentwicklung; das noch unverbundene Tellur löst sich im erzeugten Chlortellur zu einer schwarzen dicken Flüssigkeit auf, welche fortfährt, Chlor zu absorbiren, wobei sie durchsichtig und dunkelroth, und zuletzt dunkelgelb wird; beim Erkalten färbt sie sich citronengelb und gesteht dann zu einer weifsen Masse. Gelbe Färbung nach dem Erstarren zeigt einen Rückhalt von Einfachchlortellur an. Berzelius. — Schneeweifs, von krystallischem Gefüge, schmilzt leicht zu einer gelben, nahe beim Siedpuncte dunkelrothen Flüssigkeit; kocht in starker Hitze unter Aufspritzen, und verwandelt sich in einen dunkelgelben Dampf, der sich in kalter, trockner Luft zu einem weifsen, nicht krystallischen Mehl verdichtet.

Te	64	47,47
2 Cl	70,8	52,53
$TeCl^2$	134,8	100,00

Die geringste Menge organischer Materie färbt das Zweifachchlortellur beim Schmelzen gelb, durch Bildung von Einfachchlortellur, welches dann bei stärkerem Erhitzen in violetten Dämpfen entweicht. Das Zweifachchlortellur zerfliefst an der Luft, schneller als Chlorcalcium, zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die allmälig milchig wird, und unter Verdunstung von Salzsäure zu weifsem tellurigsauren Zweifachchlortellur austrocknet. Gibt mit kochendem Wasser eine klare Lösung, welche beim langsamen Erkalten gröfsere Krystalle von telluriger Säure absetzt, mit kleinern von tellurigsaurem Chlortellur gemengt. — Verbindet sich mit den Chlormetallen der Alkalien zu *Zweifach-Chlortellurmetallen*. Berzelius.

D. *Tellurigsaures Zweifachchlortellur*. — *Basisches Tellurchlorid*. — a. Scheidet sich ab bei der Zersetzung von Zweifachchlortellur durch kaltes Wasser. Lässt sich durch

anhaltendes Waschen von allem Chlortellur befreien, so dass reine tellurige Säure bleibt. — b. Schiefst aus der Auflösung desselben in kochendem Wasser neben telluriger Säure an. Diese Krystalle entwickeln beim Erhitzen unter starkem Zerknistern und Aufschwellen Zweifachchlortellur, geben dann wenig krystallisches Sublimat, welches ebenfalls tellurigsaures Zweifachchlortellur ist, und lassen tellurige Säure, die auch nach langem Glühen noch Chlortellur enthält, daher in erstarrtem Zustande durchsichtig und viel leichter schmelzbar ist, als reine tellurige Säure. — c. Bleibt beim Aussetzen des Zweifachchlortellurs an die Luft, bis es zerflossen und wieder eingetrocknet ist, zurück. — d. Beim Verdunsten einer Lösung der tellurigen Säure im Wasserbade bleibt ein blassgelber, durchsichtiger Rückstand, sehr langsam zerfliefsend, und dabei sogleich milchweifs werdend. Berzelius. — Diese Verbindungen a bis c halten tellurige Säure und Zweifachchlortellur nach verschiedenen Verhältnissen. Die Berechnungen derselben (*Pogg.* 32, 612—613) bedürfen einer Revision, weil dabei TeCl und nicht $TeCl^2$ in den Verbindungen vorausgesetzt wurde.

E. *Salzsaures Zweifachchlortellur* oder *saures salzsaures Telluroxyd*. — 1. Man löst Zweifachchlortellur oder Telluroxyd in wässriger Salzsäure. — 2. Man löst Tellur in Salpetersalzsäure. — Die satt gelbe Lösung, auf dem Wasserbade verdunstend, lässt tellurigsaures Zweifachchlortellur. s. o. Berzelius. Wenn die Lösung keinen grofsen Ueberschuss von Salzsäure hält, so fällt Wasser aus ihr tellurigsaures Zweifachchlortellur; ein Ueberschuss von Wasser löst den Niederschlag nach Fischer nur in dem Falle wieder auf, dass die Lösung reicher an Salzsäure ist.

F. *Salzsaure Tellursäure*. — Die Lösung der Tellursäure in concentrirter Salzsäure lässt bei freiwilligem Verdunsten alle Salzsäure entweichen, so dass reine Tellursäure bleibt. Berzelius.

Tellur und Fluor.

A. *Zweifach-Fluortellur*. — Sublimirt sich beim Erhitzen der Verbindung B. Durchsichtig, in der Kälte fest, in der Wärme weich oder halbflüssig, zerfliefst sehr schnell an der Luft, lässt beim Zusatz von mehr Wasser tellurige Säure fallen.

B. *Tellurigsaures Zweifachfluortellur*. — a. Die Lösung der tellurigen Säure in wässriger Flusssäure wird auf dem Wasserbade bis zum wasserhellen Syrup abgedampft; dieser gesteht beim Erkalten zu einer milchweifsen, aus Wärzchen bestehenden Masse. Erhitzt man dieselbe in einem Platintiegel, auf dessen Oeffnung ein gröfserer mit Wasser und Eis gesetzt ist, so schmilzt sie, entwickelt Wasser, hierauf etwas Flusssäure, und gibt dann ein Sublimat von Fluortellur. — b. Nach dem Glühen der Masse bleibt eine an

telluriger Säure reichere Verbindung derselben Art, welche zu einer krystallisch körnigen Masse erstarrt, und sowohl an kochendes Wasser Flusssäure abtritt, als auch dieselbe mit Vitriolöl entwickelt. BERZELIUS.

Tellur und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Telluroxyd.* — Das Metall löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch Verdünnung mit Wasser nicht zersetzt wird. KLAPROTH. Wasser fällt aus der Lösung das Hydrat der tellurigen Säure in weifsen Flocken. — Die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, oder ¼ Stunde lang erwärmt, setzt wasserfreie tellurige Säure in Krystallkörnern ab, so dass die Lösung nur noch wenig Tellur enthält, und nicht mehr durch Wasser gefällt wird. — Dampft man die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, so bleibt reines wasserfreies Telluroxyd, welches bei stärkerem Erhitzen nur noch ½ Proc. verliert. Ueberlässt man sie einige Zeit sich selbst, so setzt sie alles Telluroxyd in wasserfreiem unlöslichen Zustande ab, und ist dann nicht mehr durch Wasser fällbar. BERZELIUS.

B. *Zweifach-Hydrotellur-Ammoniak.* — Ammoniakgas, mit überschüssigem Hydrotellurgas gemengt, verdichtet sich zu weifsen Krystallblättchen, welche sich bei 80° in Dampf von 1,32 spec. Gew. verwandeln. BINEAU (*Ann. Chim Phys.* 67, 231; 68, 438). Bei BINEAU's Berechnung des spec. Gewichts des Dampfes scheint ein Irrthum obzuwalten.

C. *Tellurigsaures Ammoniak.* — a. *Einfach?* — Die trockne Säure löst sich sehr langsam, das Hydrat löst sich fast augenblicklich in wässrigem Ammoniak. Aus der Lösung lasst sich das einfachsaure Salz nicht in festem Zustande erhalten; beim Verdunsten in gelinder Wärme verliert sie Ammoniak, und lässt weifse Krystallkörner, 92,40 tellurige Säure, 7,19 Wasser und nur 0,41 Ammoniak haltend. Salmiak gibt mit der Lösung einen flockigen Niederschlag, wie es scheint, vom Salz b (im Ueberschuss von Ammoniak löslich, und dann bei Salmiakzusatz nicht wieder erscheinend), nach dem Waschen mit Weingeist nicht mehr in Wasser löslich.

b. *Vierfach.* — 1. Die Lösung des Hydrats der tellurigen Säure oder des Zweifachchlortellurs in warmem wässrigen kohlensauren Ammoniak, noch warm mit etwas Salmiak versetzt, gibt allmälig einen weifsen, undurchsichtigen, schweren, körnigen Niederschlag. — 2 Hierauf fällt Weingeist noch dasselbe Salz. Es zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Wasser und tellurige Säure. BERZELIUS.

	Bei 60° getrocknet.		BERZELIUS. (1)	(2)
NH	17	4,45		
4 TeO_2	320	83,77	83,1	83,87
5 HO	45	11,78		
$NH^4O,4TeO^2$ + 4 Aq	382	100,00		

D. *Tellursaures Ammoniak.* — a. *Einfach.* — 1. Kaltes wässriges Ammoniak bildet mit gepulvertem Tellursäurehydrat ein weifses klebriges Magma, welches sich beim Kochen löst; die Lösung trübt sich beim Erkalten und setzt, unter allmäliger Klärung, weifse Flocken und Körner ab. Das noch gelöst Gebliebene lässt sich durch Salmiak fällen, und der Rest durch Weingeist. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist, welcher jedoch, sobald der Salmiak weggewaschen ist, etwas lösend wirkt. — 2. Aus einem in der Siedhitze bereiteten wässrigen Gemisch von einfach-tellursaurem Kali, Salmiak und etwas Ammoniak schiefst beim Erkalten das einfach-tellursaure Ammoniak als eine körnige Krystallrinde an. — Das Salz (1) ist nach dem Trocknen weifs, beinahe erdig; löst sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, schnell in kochendem. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Man fällt die gesättigte Lösung des zweifachtellursauren Natrons durch Salmiak. Die Lösung des 2fach tellursauren Kalis gibt keinen Niederschlag, weil es weniger in Wasser löslich ist. Der Niederschlag backt als eine *klebrige* Masse an das Glas. Er löst sich schwer in Wasser; beim Kochen mit Wasser in offenen Gefäfsen verliert er Ammoniak; in verschlossenen mit Wasser erhitzt, schmilzt er theils zu einer weifsen, beim Erkalten erstarrenden Masse, theils löst er sich im Wasser, und schiefst daraus beim Erkalten in feinen Körnern an. BERZELIUS.

c. *Vierfach.* — 1. Man fällt die Lösung des vierfach tellursauren Natrons durch Salmiak; Weingeist vermehrt dann noch bedeutend den Niederschlag, der dann mit Weingeist gewaschen wird. Das Salz ist flockig. Es schmilzt beim Erhitzen unvollständig, und bläht sich unter Verlust von Wasser auf. Es löst sich nur wenig in Wasser — 2. Lässt man die Lösung des einfachsauren Salzes freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten, so bleibt 4fachsaures als eine gummiähnliche Haut, die beim Befeuchten mit Wasser milchweifs wird, und sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser löst, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen, und die sich beim vorsichtigen Erhitzen gelb färbt. BERZELIUS.

E. *Zweifach-Schwefeltellurammonium* oder *Zweifach-schwefeltellur-Hydrothionammoniak.* — $3NH^4S,TeS^2$. — Wassriges tellurigsaures Ammoniak, mit Hydrothiongas gesättigt und im Vacuum über Pottasche verdunstet, liefert blassgelbe 4seitige Säulen, an der Luft Hydrothionam-

moniak verlierend. Auch im Vacuum verliert die Lösung so lange Hydrothionammoniak, bis der Raum mit dessen Dampf gesättigt ist. BERZELIUS.

In BERZELIUS Lehrbuch wird dieses Salz, so wie die ihm entsprechenden, so benannt und bezeichnet, wie wenn es nicht TeS^2, sondern TeS^3 enthielte; dieses steht jedoch mit der Originalabhandlung (*Pogg.* 8, 411) und selbst mit BERZELIUS Lehrb. (4, 58 u. 59) in Widerspruch.

F. *Zweifach-Iodtellurammonium* oder *Zweifachiodtellur-Hydriodammoniak.* — Die Lösung des Zweifachiodtellurs in wässrigem Hydriod, mit Ammoniak gesättigt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, liefert stahlgraue, oft hemitropische Oktaeder und Oktaedersegmente, in Wasser und absolutem Weingeist löslich. BERZELIUS.

G. *Einfach-Chlortellurammonium* oder *Einfachchlortellur-Salmiak.* — *Ammonium-Tellurchlorür.* — Man sublimirt ein Gemenge von Salmiak und einem tellurigsauren fixen Alkali. Zuerst entwickelt sich Ammoniak und Wasser [und Stickgas?], dann bildet sich ein schwarzes Sublimat von gelblichem, strahligen Bruche und grüngelbem Pulver. Das Sublimat, mit sehr wenig Wasser übergossen, wird zuerst weifs, durch Ausscheidung telluriger Säure; diese löst sich dann, besonders beim Erwärmen, völlig, und lässt metallisches Tellur, noch von der strahligen Textur des Sublimats. Durch mehr Wasser wird ein Gemenge von Metall und telluriger Säure abgeschieden, durch Salzsäure scheidbar; das Wasser hält das folgende Salz nebst freiem Salmiak gelöst. BERZELIUS.

G. *Zweifach-Chlortellurammonium* oder *Zweifachchlortellur-Salmiak.* — *Ammonium-Tellurchlorid.* — Die wässrige Lösung des Zweifachchlortellurs, mit Salmiak versetzt, liefert citronengelbe, oft hemitropische Oktaeder und Oktaedersegmente, in wenig Wasser, ohne Zersetzung, zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, durch mehr Wasser und durch absoluten Weingeist zersetzbar. BERZELIUS.

Tellur und Kalium.

A. *Tellur-Kalium.* — 1. Tellur, im Kreise einer 1000-paarigen Volta'schen Säule die — Elektricität in Kalihydrat überführend, bildet unter starker Wärmeentwicklung mit dem sich ausscheidenden Kalium Tellurkalium. — 2. Tellur mit Kalium in einer mit Wasserstoffgas gefüllten Retorte erhitzt, vereinigt sich unter der heftigsten Feuerentwicklung. — 3. 10 Th. Telluroxyd, 2 Kalihydrat und 1 Kohle in einer Glasretorte nicht bis zum Rothglühen erhitzt, bilden unter Entwicklung von Feuer und kohlensaurem Gas Tellurkalium. — Die Legirung, welche man durch Erhitzen von Kali-haltendem Telluroxyd mit Kohle erhält, und die am wenigsten Kalium hält, ist stahlgrau, brüchig, und viel leichter schmelz-

bar, als reines Tellur. Das nach (1) erhaltene Tellurkalium hat die Farbe des Nickels; das nach (2) erhaltene ist dunkelkupferfarbig, spröde, von krystallischem Bruche, und schmilzt nicht unter der Rothglühhitze. H. Davy.

Wässriges Tellurkalium oder *Hydrotellur-Kali.* — Das Tellurkalium löst sich in Wasser mit Purpurfarbe, und zwar das nach (1) und das durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen der beiden Metalle erhaltene, ohne Entwicklung von Wasserstoffgas. Die Lösung entfärbt sich an der Luft unter Absatz sämmtlichen Tellurs in feinen metallglänzenden Schuppen, und entwickelt mit Säuren Hydrotellurgas. H. Davy. — Das Tellur löst sich in kochendem sehr concentrirten Kali zu tellurigsaurem und zu Hydrotellur-Kali (oder Tellurkalium) auf. Aus der purpurrothen Lösung fällt jedoch sowohl beim Erkälten, als beim Verdünnen mit Wasser alles Tellur wieder als ein graues, metallisches Pulver nieder. Eben so treibt Tellurpulver beim Erhitzen mit trocknem kohlensauren Kali die Kohlensäure aus, unter Bildung von Tellurkalium und tellursaurem Kali; aber Wasser scheidet wieder alles Tellur aus, unter Aufnahme von Aetzkali. Berzelius (*Schw.* 34, 29).

B. *Tellurigsaures Kali* — a. *Einfach.* — 1 At. tellurige Säure treibt beim Schmelzen mit überschüssigem kohlensauren Kali 1 At. Kohlensäure aus. — 1 At. Säure mit 1 At. kohlensaurem Kali langsam erhitzt, schmilzt beim Glühen und gesteht beim Erkalten zu einer weifsen, aus gröfsern Krystallen bestehenden, Blätterdurchgänge zeigenden *Masse*. Dieselbe reagirt alkalisch und schmeckt ätzend. Sie löst sich langsam in kaltem, schneller in warmen Wasser; die Lösung, in Kohlensäure-freier Luft über Vitriolöl verdunstet, erhält Syrupdicke und erstarrt dann völlig zu einer körnigen, nicht zerfliefslichen Masse. Die Lösung tritt an die Kohlensäure der Luft die Hälfte ihres Kalis ab, so dass 2fach tellurigsaures Kali entsteht. Berzelius.

b. *Zweifach.* — Bildet sich auch beim Kochen von telluriger Säure mit wässrigem kohlensauren Kali. — Man erhitzt 2 At. tellurige Säure mit 1 At. kohlensaurem Kali. Die Verbindung schmilzt etwas unter der Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen, durchscheinenden, ausgezeichnet krystallischen Masse erstarrt. Dieselbe wird durch kaltes Wasser in sich auflösendes einfach- und zurückbleibendes vierfach-saures Salz zersetzt; kochendes Wasser löst sie völlig, lässt aber beim Erkalten Körner des 4fachsauren Salzes anschiefsen; löst man sie jedoch in heifsem Wasser, welches bereits viel einfachsaures Salz gelöst enthält, so scheidet sich beim Verdunsten im Wasserbade zweifachsaures Salz als harte Krystallrinde ab. Berzelius.

c. *Vierfach.* — Man kocht geschmolzene und gepulverte tellurige Säure einige Zeit mit wässrigem kohlensauren Kali, filtrirt kochend, und kühlt ab. Beim Erkalten schiefst das meiste Salz an; die Mutterlauge liefert noch etwas beim Abdampfen und Erkalten. Einfachsaures Salz bleibt gelöst. — Perlglänzende

Körner, die unter dem Mikroskop aus regelmäfsig 6seitigen Säulen und Tafeln gebildet erscheinen. Kaltes Wasser entzieht den Krystallen einfach und zweifach saures Salz, und lässt aufgequollenes, gallertartiges Hydrat der tellurigen Säure, noch von der Form der Krystalle. Kochendes Wasser löst, unter Zurücklassung eines schweren Pulvers von wasserfreier telluriger Säure (die höchstens $1/3$ Proc. zurückhält), 2fach saures Salz auf, und lässt beim Erkalten 4fach saures anschiefsen. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen ihr Wasser unter starkem Aufschwellen, und das entwässerte Salz schmilzt bei anfangendem Glühen zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein wasserhelles Glas liefert. Das gepulverte Glas verhält sich gegen kochendes Wasser wie die Krystalle. Berzelius.

Geglüht.			Krystallisirt.			Berzelius.
KO	47,2	12,85	KO	47,2	11,71	11,83
4 TeO^2	320	87,15	4 TeO^2	320	79,36	79,02
			4 HO	36	8,93	9,15
KO,4TeO^2	367,2	100,00	+ 4 Aq	403,2	100,00	100,00

C. *Tellursaures Kali.* — a. *Einfach.* — 1. Man kocht 1 At. Tellursäure mit 1 At kohlensaurem Kali und mit Wasser zur Trockne ein. — 2. Uebersättigt man gepulverte krystallisirte Tellursäure oder ihre concentrirte wässrige Lösung mit Kalilauge, so scheidet sich das einfach tellursaure Kali, da es in Kali-haltendem Wasser schwerer löslich ist, als ein weiches schlüpfriges Coagulum aus; dieses löst sich beim Erwärmen und krystallisirt, wenn die Kalilauge nicht zu verdünnt ist, bei allmäligem Abkühlen bis auf 0° so vollständig heraus, dass die Mutterlauge vom Weingeist kaum getrübt wird. Die Krystalle werden mit Weingeist gewaschen. Ist die Kalilauge schwächer, so fällt das Salz erst bei Zusatz von Weingeist nieder, und zwar, wenn man nach und nach nicht zu viel Weingeist zufügt, in öligen Tropfen, die sich in ein Haufwerk von Nadeln verwandeln, bei mehr Weingeist in Krystallkörnern. — Auch beim Erhitzen von telluriger Säure mit Salpeter bis zum kaum sichtbaren Glühen, bis 4fach tellursaures Kali gebildet ist, und Hinzufügen kleiner Antheile von 2fach kohlensaurem Kali, so lange Brausen erfolgt, bildet sich dieses Salz, jedoch mit salpetersaurem und salpetrigsaurem, und um so mehr tellurigsaurem Kali gemengt, je stärker die Hitze war.. — Das Salz krystallisirt nach (2) in büschelförmig vereinigten, schief abgestumpften, 3seitigen Nadeln. Die wässrige Lösung des nach (1) erhaltenen Salzes gibt im Vacuum über Vitriolöl eine Krystallrinde. Beim Verdunsten der Lösung in mäfsiger Wärme bleibt das Salz als eine durchscheinende gummiartige rissige Masse. — Die Krystalle backen beim Erhitzen unter Verlust von Wasser zu einer weifsen Masse zusammen. An der Luft werden sie feucht, ohne zu zerfliefsen, indem sie sich in ein Gemenge von zweifachtellursaurem und von kohlensaurem Kali verwandeln. Das Salz löst sich in Wasser, nicht in Weingeist. Wenig einer stärkern Säure fällt aus der wässrigen Lösung das Salz b; so viel, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, das

Salz c; noch mehr klärt die Flüssigkeit unter Entziehung allen Kalis. Wendet man jedoch hierzu Essigsäure an, dampft das klare Gemisch ab, und trocknet es bei 80 bis 100° aus, so bemächtigt sich wieder die Tellursäure der Hälfte des Kalis, so dass essigsaures Kali mit 2fach tellursaurem Kali bleibt. Berzelius.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			Berzelius.
KO	47,2	34,91	KO	47,2	26,19	76,25
TeO^3	88	65,09	TeO^3	88	48,83	
			5 HO	45	24,98	23,75
KO,TeO^3	135,2	100,00	+ 5 Aq	180,2	100,00	100,00

d. *Zweifach.* — Entsteht 1. beim Zusammenbringen von Tellursäurehydrat mit wässrigem kohlensauren Kali bei gewöhnlicher Temperatur. — Wird 2. sicherer gebildet durch Auflösen von 2 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlensaurem Kali in wenig kochendem Wasser und langsames Erkälten, als wolliger Anschuss, nach dem Trocknen weifs, erdartig; die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr Salz, von krystallischem Ansehen. — 3. Die Lösung des einfach tellursauren Kalis, in lose bedeckten Gefäfsen der Luft dargeboten, setzt 2fach saures in harten Krystallkörnern ab. — 4. Man dampft die wässrige Lösung des Salzes a mit überschüssiger Essigsäure bei 100° völlig zur Trockne ab, und zieht durch Weingeist von 0,85 spec. Gew. das essigsaure Kali aus. — 5. Man schmelzt tellurige Säure mit Salpeter, bis sie sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat, zieht nach dem Erkalten durch kochendes Wasser das beigemengte salpeter- und salpetrig-saure Kali aus, und löst das zurückbleibende 2fach tellursaure Kali, welches in reinem kochenden Wasser, aber nicht in dem mit salpetersaurem Kali beladenen löslich ist, in einer frischen Menge von kochendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten absetzt. Demselben ist um so mehr tellurigsaures Kali beigemengt, je höher die Temperatur beim Schmelzen war. Bisweilen erhält man bei diesem Verfahren eine nicht in kochendem Wasser, Säuren und Alkalien lösliche Modification, in der Kälte weifs, beim Erhitzen gelb werdend, dann schmelzend, und unter kochender Sauerstoffgasentwicklung 2fach tellurigsaures Kali lassend.

Das durch Erkälten der heifsen Lösung krystallisirte wasserhaltende Salz ist theils wollig, theils körnig. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung im Wasserbade bleibt es als eine weifse, an den Rändern gummiartige Substanz. Es reagirt alkalisch, und schmeckt metallisch und schwach alkalisch. — Beim Erhitzen wird es unter Wasserverlust gelb, und schmilzt dann noch unter der Glühhitze zu einem Gemenge von einfach- und von unlöslichem 4fach-tellursauren Kali; ersteres lässt sich durch Wasser ausziehen. $3(KO,2TeO^3) = 2(KO,TeO^3) + KO,4TeO^3$. Das 2fach saure Salz löst sich schwer in kaltem Wasser, viel reichlicher in heifsem. Berzelius.

Wasserfrei.						Berzelius.
KO	47,2	21,15	KO	47,2	18,21	86,1
2 TeO^3	176	78,85	2 TeO^3	176	67,90	
			4 HO	36	13,89	13,9
KO,2TeO^3	223,2	100,00	+4 Aq	259,2	100,00	100,0

c. *Vierfach.* — α. *Die lösliche Modification der Tellursäure haltend.* — 1. Krystallisirt aus der Lösung von 4 At. Tellursäure und 1 At. kohlensaurem Kali in kochendem Wasser auf ähnliche Weise, wie Salz b. — 2. Fällt nieder, wenn man die wässrige Lösung des einfachsauren Salzes so lange mit Salpetersäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. — 3. Man schmelzt tellurige Säure bei einer nur bis zum anfangenden Rothglühen gehenden Hitze mit Salpeter zusammen, löst die Masse in Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit so viel Salpetersäure, dass sie schwach sauer reagirt, lässt sie einige Stunden mit dem Niederschlage zusammen, und wäscht ihn auf dem Filter mit nicht zu viel kaltem Wasser. — Weifses, lockeres Salz. Verliert sein meistes Wasser (7,5 Proc.) schon bei gelinder Hitze, aber eine kleine Menge (0,15 Proc.) erst, wenn es gelb und in das folgende Salz β verwandelt wird, entwickelt dann bei stärkerem Glühen im Platintiegel allmälig 7,71 Proc. Sauerstoffgas und lässt 84,64 Proc. tellurigsaures Kali. Das Salz löst sich ein wenig in Wasser. Lässt man es aus seiner wässrigen Lösung durch wiederholtes Abdampfen und Erkalten anschiefsen, so halten seine Krystalle etwas zweifach tellursaures Kali beigemengt, und in der Mutterlauge befindet sich freie Tellursäure; hält das Wasser zugleich andere Salze gelöst, so tritt diese Zersetzung nicht ein. Berzelius.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			Berzelius.
KO	47,2	11,82	KO	47,2	10,84	92,35
4 TeO^3	352	88,18	4 TeO^3	352	80,88	
			4 HO	36	8,28	7,65
KO,4TeO^3	399,2	100,00	+4 Aq	435,2	100,00	100,00

Bereitet man dieses Salz nach (1), dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, und behandelt mit Wasser, so bleibt ein Theil des Salzes als weifses, durchaus nicht in Wasser, aber in Säuren lösliches Pulver zurück. Dasselbe hat übrigens dieselbe Zusammensetzung, hält jedoch das Wasser fester, und verliert es erst bei einer hohen Temperatur, bei der es sich in das folgende Salz verwandelt. Berzelius.

β *Vierfach tellursaures Kali, die unlösliche Säure haltend.* — 1. Beim Glühen des löslichen 4fach tellursauren Kalis. — 2. Glüht man sehr gelinde tellurige Säure mit chlorsaurem Kali, wobei sich Sauerstoff- und Chlor-Gas entwickelt, und zieht durch Wasser das Chlorkalium und chlorsaure Kali, nebst wenig zugleich erzeugtem zweifach tellursaurem Kali aus, so bleibt das gelbe Salz zurück. — 3. Chlorgas wirkt auf kaltes tellurigsaures Kali nicht ein; aber vom erwärmten wird es unter Verdunkelung der Masse absorbirt,

und bei der Behandlung der nach dem Erkalten gelben Salzmasse mit Wasser bleibt das gelbe Salz ungelöst. — 4. Das gelbe Salz entsteht auch beim Erhitzen von Tellursäurehydrat mit Chlorkalium, Salpeter und andern Kalisalzen, lange nicht bis zum Glühen. — Gelbes Pulver, bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, wässriger Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure und Kalilauge unlöslich; löst sich langsam in kochender Salpetersäure, schneller in schmelzendem Kalihydrat, wobei die Tellursäure aus ihrem unlöslichen Zustande in den löslichen übergeht. Wasserfreie Tellursäure, mit nicht zu concentrirtem Kali gekocht, löst sich nicht, nimmt aber etwas Kali auf. BERZELIUS.

D. *Zweifach-Schwefeltellurkalium.* — Schiefst beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum, oder beim Verdunsten der concentrirten Lösung an der Luft bei 40° in blassgelben 4seitigen Säulen an, leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzbar, welche beim Abkühlen zu einer braungelben, wieder in Wasser löslichen Masse erstarrt. Wird an feuchter Luft feucht und durch Zersetzung bald schwarz; auch die verdünnte Lösung zersetzt sich schnell an der Luft. BERZELIUS.

E. *Zweifach-Iodtellurkalium.* — *Kaliumtelluriodid.* — Man sättigt die Lösung des Zweifachiodtellurs in concentrirtem Hydriod genau mit Kali, oder mischt sie mit Iodkalium, und lässt freiwillig verdunsten. — Stahlgraue, stark metallglänzende Säulen und rhombische Tafeln, leicht, mit brauner Farbe in Wasser löslich, erst durch viel Wasser sich trübend, und einen geringen Niederschlag gebend. BERZELIUS.

F. *Zweifach-Bromtellurkalium.* — *Kaliumtellurbromid.* — Man mischt wässriges Zweifachbromtellur mit Chlorkalium und lässt krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt Zweifachchlortellur und Zweifachbromtellur. — Zinnoberrothe kurze rhombische Säulen, oder grofse rhombische Tafeln, häufig hemitropisch, mit einspringendem Winkel. Luftbeständig. Wird durch viel Wasser und auch durch Weingeist zersetzt. BERZELIUS.

G. *Zweifach-Chlortellurkalium.* — *Kaliumtellurchlorid.* — Man löst Chlorkalium in einer salzsauren Lösung der tellurigen Säure und lässt freiwillig verdunsten. Zuerst schiefst farbloses Chlorkalium an, dann, wenn die Flüssigkeit Syrupdicke erlangt hat, das Doppelsalz, zwischen Fliefspapier zu trocknen. — Citronengelbe Krystalle, in trockner Winterluft beständig, in gewöhnlicher Luft zerfliefsend; durch Wasser und durch absoluten Weingeist zersetzbar. BERZELIUS.

Tellur und Natrium.

A. *Tellur-Natrium.* — Verhält sich dem Tellurkalium ähnlich. H. DAVY.

B. *Tellurigsaures Natron.* — a *Einfach.* — 1 At. tellurige Säure mit 1 At. kohlensaurem Natron erhitzt, schmilzt bei voller Glühhitze, und schiefst beim Erkalten, noch während des Glühens in grofsen regelmäfsigen Krystallen an; bei raschem Abkühlen schwillt es in Vegetationen auf. Löst sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, schneller in heifsem, ohne beim Erkalten anzuschiefsen. Weingeist schlägt aus der Lösung eine concentrirte Flüssigkeit nieder, welche nach einigen Tagen grofse Krystalle des wasserhaltigen Salzes liefert. Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, lässt eine weifse erdige Masse. Berzelius.

b. *Zweifach.* — Man schmelzt 2 At. tellurige Säure mit 1 At. kohlensaurem Natron zusammen. Leicht schmelzbar, beim Erkalten krystallisirend, doch minder deutlich, als Salz a. Wird durch Wasser auf dieselbe Weise zersetzt, wie das Kalisalz. Berzelius.

c. *Vierfach.* — Schiefst aus der kochend heifsen wässrigen Lösung des Salzes b bei langsamem Abkühlen in perlglänzenden Schuppen und dünnen 6seitigen Tafeln an. Verhalt sich wie das Kalisalz, bläht sich jedoch beim Erhitzen stärker auf, und gibt ein wasserhelles Glas. Berzelius.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			Berzelius.
NaO	31,2	8,88	NaO	31,2	7,88	8,32
4 TeO^2	320	91,12	4 TeO^2	320	80,77	80,46
			5 HO	45	11,35	11,22
NaO,4TeO^2	351,2	100,00	+ 5 Aq	396,2	100,00	100,00

Vor dem Löthrohr gibt tellurige Säure mit kohlensaurem Natron auf Platin ein wasserhelles Glas, das beim Erkalten weifs und auf der Kohle leicht reducirt wird. Berzelius.

C. *Tellursaures Natron.* — Die tellurige Säure verhält sich gegen salpetersaures Natron beim Schmelzen wie gegen salpetersaures Kali (II, 835 bis 837). — a. *Einfach.* — Das wasserhaltige Salz schiefst aus der Lösung des Tellursäurehydrats in warmer überschüssiger Natronlauge theils beim Erkalten, theils bei Zusatz von Weingeist, in Körnern oder als Krystallrinde an; auch wird es durch Auflösen von 1 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlensaurem Natron in Wasser und Abdampfen unter 100° bis zur völligen Trockne, wobei erst alle Kohlensäure ausgetrieben wird, erhalten. — Die Krystalle verlieren erst nahe bei der Gluhhitze alles Wasser. Sie lösen sich schwierig in kaltem oder heifsem Wasser, ohne sich beim Erkalten der letztern Lösung auszuscheiden. Aber bei Zusatz von überschüssigem Natron setzt es sich wieder in Körnern ab. Die wässrige Lösung, im Wasserbade abgedampft, lässt erst eine weiche gummiartige, leicht in Wasser lösliche Masse, aber nach völligem Austrocknen wieder eine schwer lösliche. Berzelius. — Das durch Erhitzen, nicht bis zum Glühen, entwässerte Salz ist auch in der Hitze

weifs, und löst sich in erhitzter verdünnter Salpetersäure, nicht in kaltem oder heifsem Wasser, worin es sich zu einer Milch vertheilt.

	Wasserfrei.			Krystallisirt.		Berzelius.
NaO	31,2	26,18	NaO	31,2	22,74	86,9
TeO^3	88	73,82	TeO^3	88	64,14	
			2 HO	18	13,12	13,1
NaO,TeO^3	119,2	100,00	+ 2 Aq	137,2	100,00	100,0

b. *Zweifach.* — 1. Man löst Tellursäurehydrat in kochendem kohlensauren Natron, und fügt nach dem Erkalten Essigsäure hinzu, wobei das anfangs niederfallende zweifach saure Salz sich, durch die überschüssige Essigsäure zersetzt, bald wieder löst. Das klare Gemisch zur Trockne abgedampft, bis sich keine Essigsäure mehr entwickelt, lässt ein Gemenge von essigsaurem und 2fach tellursaurem Natron; Weingeist von 85 Proc. zieht ersteres aus. Das zweifach tellursaure Natron bleibt als ein weifses Pulver, 14 Proc. (4 At.) Wasser haltend, langsam, aber völlig in Wasser löslich. Die Lösung trocknet bei freiwilligem Verdunsten zu einem rissigen Gummi ein, das in der Wärme milchweifs wird, und sich vom Glase ablöst, und welches sehr langsam, doch vollständig in Wasser löslich ist. Bis zur Entwässerung erhitzt, verwandelt sich das Salz in ein gelbes Gemenge von unlöslichem 4fach- und von einfach-tellursaurem Natron, welches letztere sich durch anhaltendes Waschen mit Wasser ausziehen lässt. — 2. Dasselbe Salz erhält man durch Auflösen von 2 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlensaurem Natron in Wasser. Fügt man zu dieser Lösung noch 1 At. kohlensaures Natron, so entsteht kein einfach saures Salz, sondern beim Verdunsten in gelinder Wärme setzen sich klare Syrup-artige Tropfen des zweifach sauren ab, während die darüberstehende Flüssigkeit kohlensaures Natron hält. Berzelius.

c. *Vierfach.* — α. *Die lösliche Säure haltend.* — Die Lösung von 4 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlensaurem Natron in Wasser lässt bei freiwilligem Verdunsten ein klares, etwas rissiges, noch weiches Gummi, welches bei gelindem Erwärmen zu einer fest am Glase haftenden, milchweifsen Masse austrocknet. Diese löst sich langsam in kaltem Wasser, ein weifses Pulver lassend, und die Lösung, abgedampft und mit kaltem Wasser behandelt, lässt wieder weifses Pulver u. s. w.

Dieses weifse Pulver hat denselben Wassergehalt, wie das lösliche Salz, ist aber, gleich der entsprechenden Modification des Kalisalzes, selbst in kochendem Wasser unlöslich. Berzelius.

β *Die unlösliche Säure haltend.* — Sowohl das lösliche 4fach tellursaure Natron, als das aus ihm durch gelindes Erwärmen erzeugte weifse Pulver, geht bei stärkerem Erhitzen in wasserfreies, gelbes, unlösliches Salz über. Berzelius.

D. Mit *Borax* oder *Phosphorsalz* liefert tellurige Säure auf Platin wasserhelles Glas, welches auf der Kohle, unter Reduction von Tellur, grau und trübe wird. BERZELIUS.

E. *Zweifach-Schwefeltellurnatrium.* — 3NaS, TeS^2. — Man sättigt wässriges tellurigsaures Natron mit Hydrothiongas, filtrirt vom gefällten Schwefeltellur ab, und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Es bleibt eine nicht krystallische blassgelbe Masse, an der Luft leicht zersetzbar, welche bei der Analyse durch Salzsäure auf 22 Th. Zweifachschwefeltellur 40.5 Chlornatrium liefert. BERZELIUS.

F. *Zweifach-Iodtellurnatrium.* — Krystallisirt schwierig beim Abdampfen der wässrigen Lösung. Die Krystalle sind braun, nicht metallglänzend, halten Krystallwasser, zerfliefsen an feuchter Luft, und lösen sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. BERZELIUS.

G. *Zweifach-Fluortellurnatrium.* — Undeutliche Krystalle, durch kaltes Wasser zersetzbar, in sehr wenig kochendem löslich. BERZELIUS.

Tellur und Lithium.

A. *Tellurigsaures Lithon.* — a. *Einfach.* — Die durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomen telluriger Säure und kohlensaurem Lithon erhaltene Masse krystallisirt bei langsamem Erkalten, schwillt aber bei raschem auf, wie das Natronsalz. Die wässrige Lösung trocknet über Vitriolöl zu einer weifsen, erdigen, kaum krystallischen Masse ein. BERZELIUS — b. *Zweifach.* — Leicht schmelzbar, beim Erkalten krystallisirend. Wird durch kaltes Wasser in einfach- und vierfach-saures Salz zersetzt. Löst sich in kochendem, welches jedoch beim Erkalten ebenfalls 4fach-saures Salz absetzt. — c. *Vierfach.* — Milchweifse Körner, beim Schmelzen und gegen Wasser das Verhalten des entsprechenden Kali- und Natron-Salzes zeigend. BERZELIUS.

B. *Tellursaures Lithon.* — a und b. *Einfach* und *doppelt.* — Ihre wässrige Lösung gibt beim Verdunsten ein klares Gummi, welches, in der Wärme völlig getrocknet, milchweifs wird, und am Glase haftet. — c. *Vierfach.* — Verhält sich eben so. Geht, nach dem Eintrocknen auf 100° erhitzt, in ein ähnliches weifses unlösliches Pulver über, wie das Kali- und Natron-Salz, und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust in die gelbe Verbindung. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefeltellurlithium.* — Die Lösung trocknet im Vacuum zu einer blassgelben, amorphen Salzmasse ein, welche sich an der Luft sehr leicht zersetzt. BERZELIUS.

Tellur und Baryum.

A. *Tellurigsaurer Baryt.* — a. *Einfach.* — 1. 1 At. tellurige Säure, mit 1 At. kohlensaurem Baryt bis zum Glühen

erhitzt, liefert, unter Austreibung aller Kohlensäure, eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. — 2. Durch doppelte Affinität erhält man wasserhaltende weifse, voluminose Flocken. — Das wasserfreie und das gewässerte Salz lösen sich sehr wenig in Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch, und setzt an der Luft kohlensauren und 4fach-tellurigsauren Baryt ab. Berzelius.

b. *Vierfach.* — 1. 4 At. tellurige Säure kommen mit 1 At. kohlensaurem Baryt bei schwachem Glühen in Fluss, und geben nach dem Erkalten ein wasserhelles Glas. — 2. Aus der wässrigen Lösung des einfach-tellurigsauren Baryts fällt sehr verdünnte Salpetersäure sehr voluminose Flocken. Diese lösen sich bei Anwendung überschüssiger warmer Salpetersäure; die Lösung setzt beim Abdampfen erst dann tellurige Säure ab, wenn die Salpetersäure zu verdampfen beginnt. Berzelius.

B. *Tellursaurer Baryt.* — a. *Einfach.* — Man fällt wässrigen salzsauren Baryt durch einfach-tellursaures Natron. Der zuerst voluminose Niederschlag sinkt bald zu einem weifsen, schweren Pulver zusammen. Dieses erfolgt nicht, wenn zweifach-saures Salz beigemengt ist, aufser bei Zusatz von Ammoniak. — Nach dem Waschen und Trocknen stellt der Niederschlag ein weifses Mehl dar. Dasselbe verliert sein Wasser erst über 200°, ehe noch die Säure sich zersetzt. Es löst sich sehr wenig in kaltem, besser in kochendem Wasser, bei dessen Verdunsten es als weifse Erde bleibt. Es löst sich leicht, unter Zersetzung, in Salpetersäure; durch Ammoniak wird es nicht zersetzt. Berzelius.

Wasserfrei.				Gewässert.		Berzelius
BaO	76,6	46,54	BaO	76,6	39,98	39,82
TeO^3	88	53,46	TeO^3	88	45,93	45,85
			3 HO	27	14,09	14,33
BaO, TeO^3	164,6	100,00	+ 3Aq	191,6	100,00	100,00

b. *Zweifach.* — Wässriges zweifach-tellursaures Natron fällt aus salzsaurem Baryt voluminose Flocken, die nicht zusammengehen. Sie halten 10 Proc. (3 At.) Wasser. Sie treten an Wasser ein Säure-reicheres Salz ab, während Salz a zurückbleibt. Berzelius.

c. *Vierfach.* — Durch Fällung eines Barytsalzes mittelst 4fach-tellursauren Natrons. Voluminoser, und leichter in Wasser löslich, als a und b. Wird beim Erhitzen gelb, aber beim Erkalten wieder weifs. Bleibt, in Essigsäure gelöst und abgedampft, als weifse erdige Masse. Berzelius.

C. *Zweifach-Schwefeltellurbaryum.* — Durch Kochen von Schwefelbaryum mit Zweifachschwefeltellur und Wasser, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum. — Grofse, durchsichtige, blassgelbe, platte, schief abgestumpfte 4seitige Säulen; ziemlich luftbeständig, sehr langsam in Wasser löslich. Berzelius.

Tellur und Strontium.

A. *Tellurigsaurer Strontian.* — Wie bei Baryt.

B. *Tellursaurer Strontian.* — *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, nicht zusammenfallend, in viel Wasser löslich. Berzelius.

C. *Zweifach-Schwefeltellurstrontium.* — Durch Kochen von Schwefelstrontium mit Zweifachschwefeltellur und Wasser. Das Filtrat, im Vacuum bis zur Syrupdicke verdunstet, gibt Zeichen der Krystallisation, und trocknet dann zu einer blassgelben, ziemlich luftbeständigen, völlig in Wasser löslichen Masse ein. Berzelius.

Tellur und Calcium.

A. *Tellurigsaurer Kalk.* — a. *Einfach.* — 1. Durch Glühen von 1 At. telluriger Säure mit 1 At. Kalk erhält man eine weifse, beim Schmelzpuncte des Silbers noch nicht schmelzende Salzmasse. — 2. Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, bei dessen Verdunsten er als weifse Erde zurückbleibt. Berzelius. — b. *Zweifach.* — Schmilzt erst nahe bei der Weifsglühhitze, und gesteht beim Erkalten zu einem undurchsichtigen Kuchen, aus, durch gelinden Druck trennbaren, glimmerartigen Schuppen bestehend. Berzelius. — c. *Vierfach.* — Schmilzt etwas leichter, als b, Dämpfe von telluriger Säure entwickelnd, und wird beim Erstarren ebenfalls glimmerähnlich. Berzelius.

B. *Tellursaurer Kalk.* — *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, nicht zusammengehend. Ihre Lösung in heifsem Wasser lässt beim Verdunsten das Salz als weifses Pulver. Berzelius.

C. *Zweifach-Schwefeltellurcalcium.* — Gelbe, nicht krystallische Masse, löslich, sich an der Luft schnell zersetzend. Berzelius.

Tellur und Magnium.

A. *Tellurigsaure Bittererde.* — Durch Vermischen concentrirter Lösungen von einfach-tellursaurem Natron und einem Bittererdesalze. Viel löslicher, als die Salze des Baryts, Strontians und Kalks; die Lösung setzt an der Luft ein Gemenge von kohlensaurer und *vierfach-tellursaurer Bittererde* in weifsen Flocken ab. Berzelius.

B. *Tellursaure Bittererde.* — a. *Einfach.* — Man mischt concentrirte Lösungen von einfach-tellursaurem Natron und einem Bittererdesalze. Weifse Flocken, leichter in Wasser löslich, als die Salze der erdigen Alkalien. — b. *Zweifach.* — Durch doppelte Affinität mit einer concentrirten Lösung

des zweifach-tellursauren Natrons. Noch leichter in Wasser löslich. Berzelius.

C. *Zweifach-Schwefeltellurmagnium.* — Man fällt die Baryumverbindung durch schwefelsaure Bittererde und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Blassgelbe, krystallische Salzmasse, in Wasser, und ziemlich leicht in Weingeist löslich. Berzelius.

Tellur und Cerium.

Zweifach-Schwefeltellurcerium. — Durch Fällen eines wässrigen Ceroxydulsalzes mittelst Zweifach-Schwefeltellurkaliums. Der anfangs braungelbe Niederschlag erhält bald die dunkle Farbe des Zweifachschwefeltellurs; nach dem Trocknen entwickelt er bei der Destillation Schwefel. Berzelius.

Tellur und Yttrium.

A. *Tellurigsaure Yttererde.* — Durch doppelte Affinität. Weifse voluminose Flocken, in überschüssigem Yttererdesalz nicht löslich.

B. *Tellursaure Yttererde.* — Yttererdesalze geben mit einfach- und zweifach-tellursaurem Natron weifse, in Wasser und überschüssigem Yttererdesalz nicht lösliche Flocken. Berzelius.

Tellur und Glycium.

A. *Tellur-Glycium.* — Beide Metalle vereinigen sich beim Erhitzen ohne Feuerentwicklung zu einem grauen Pulver, welches an der Luft nach Hydrotellur riecht, und dieses Gas in Wasser mit Heftigkeit entwickelt. Wöhler.

B und C. *Tellurigsaure* und *tellursaure Süfserde.* — Wie bei der Yttererde. Berzelius.

Tellur und Alumium.

A. *Tellur-Alumium.* — Beim Erhitzen eines Gemenges von gepulvertem Tellur und Alumium erfolgt die Verbindung unter so starkem Feuer, dass die Masse, wie ein Schuss, zur Röhre herausgetrieben wird; daher muss man das Tellur in kleinen Stücken anwenden. — Schwarze, metallglänzende, zusammengesinterte, spröde Masse, an der Luft unerträglich nach Hydrotellur riechend, in reinem Wasser mit Heftigkeit Hydrotellur entwickelnd, wobei das Wasser schnell roth, dann durch das abgeschiedene Tellur braun und undurchsichtig wird. Wöhler (*Pogg.* 11, 161).

B. *Tellurigsaure Alaunerde.* — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, im Ueberschusse des Alaunerdesalzes nicht löslich.

C. *Tellursaure Alaunerde.* — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, im Ueberschuss des Alaunerdesalzes löslich. Berzelius.

Tellur und Thorium.

Tellurigsaure und *tellursaure Thorerde.* — Durch doppelte Affinitat. Weifser Niederschlag, im Ueberschusse des Thorerdesalzes nicht löslich. Berzelius.

Tellur und Zirkonium.

A. *Tellurigsaure Zirkonerde.* — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken.

B. *Tellursaure Zirkonerde.* — Einfach-salzsaure Zirkonerde durch einfach-tellursaures Natron gefällt. Voluminoser, halbdurchsichtiger Niederschlag, im Ueberschusse der salzsauren Zirkonerde löslich. Berzelius.

Tellur und Chrom.

A. *Tellurigsaures Chromoxyd.* — Durch doppelte Affinität. Blassgrüngrauer, voluminoser Niederschlag, im Ueberschuss des Chromsalzes löslich.

B. *Tellursaures Chromoxyd.* — Graugrüne Flocken, bei durchfallendem Lichte röthlich, im Ueberschuss des Chromsalzes löslich. Berzelius.

Tellur und Uran.

A. *Tellurigsaures Uranoxyd.* — Blass citronengelb, nicht löslich.

B. *Tellursaures Uranoxyd.* — Voluminos, blassgelb, in überschüssigem salpetersauren Uranoxyd nicht löslich. Berzelius.

Tellur und Mangan.

Tellurigsaures und *tellursaures Manganoxydul.* — Weifse Flocken, welche nach ihrer Vereinigung einen Stich ins Röthliche zeigen. Berzelius.

Gegen wässriges Zweifach-Schwefeltellurkalium verhalten sich die Manganoxydulsalze, wie die Ceriumoxydulsalze. Berzelius.

Fernere Verbindnugen des Tellurs.

Mit Wismuth, Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold zu künstlichen und zu natürlichen Verbindungen.

SIEBENUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

WISMUTH.

BERZELIUS. *Gilb.* 40, 286. — Ferner: *Schw.* 7, 70.
LAGERHIELM. *Schw.* 17, 416.
JACQUELAIN. *Ann. Chim. Phys.* 66, 113; auch *J. pr. Chem.* 14, 1.
A. STROMEYER. *Pogg.* 26, 549.

Bismuth, Bismuthum, Marcasita.

Geschichte. Schon von AGRICOLA 1529 als eigenthümliches Metall erwähnt; von POTT, GEOFFROY, BERZELIUS, LAGERHIELM, J. DAVY und JACQUELAIN genauer untersucht. Durch BUCHOLZ u. BRANDES (*Schw.* 22, 33), A. STROMEYER, JACQUELAIN und FREMY wurde das Dasein der Wismuthsäure dargethan.

Vorkommen. Nicht sehr häufig; meistens gediegen; aufserdem als Wismuthoxyd; als kohlensaures Wismuthoxyd; als Schwefelwismuth für sich und in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, wie im Nickelwismuthglanz, Kupferwismutherz, Nadelerz und Wismuthbleierz; als Tellurwismuth.

Darstellung im Grofsen. Man schmelzt das gediegene Wismuth durch gelinde Hitze aus der Gangart aus.

Reinigung. Man löst das käufliche Wismuth, welches Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer und andere Metalle halten kann, in Salpetersäure, fällt die klar abgegossene Lösung durch Wasser, und reducirt das niedergeschlagene einfach-salpetersaure Wismuthoxyd durch gelindes Glühen im Kohlentiegel, oder mit schwarzem Fluss. — Arsenhaltendes Wismuth, mit der 2fachen Menge Zink zusammengeschmolzen, liefert im Apparat von MARSH (II, 693) Arsenwasserstoffgas. REINSCH.

Eigenschaften. Krystallisirt in Oktaedern und Würfeln, zeigt sehr deutlich Blätterdurchgänge nach den Seitenflächen des Oktaeders. Um das Wismuth schön krystallisirt zu erhalten, schmelzt man käufliches Wismuth in einem Tiegel, und fügt von Zeit zu Zeit etwas Salpeter unter Umrühren hinzu, bis nach mehrstündigem Erhitzen bei einer zur Schmelzung des Salpeters hinreichenden Temperatur eine herausgenommene Probe an der Luft nicht mehr eine indigblaue, violette oder rosenrothe, beim Erkalten verschwindende Farbe erhält, sondern bis es sich schön grün und goldgelb färbt, und diese Farbe beim Erkalten behält. Hierauf giefst man das Wismuth sogleich in einen erhitzten Röstscherben, bedeckt diesen mit einer heifsen Muffel, damit die Oberfläche nicht zuerst erstarre, kühlt ziemlich rasch ab (bei zu langsamem Erkalten setzt sich das Metall schichtenweise, nicht schön krystallisch ab), durchbohrt, wenn ungefähr die Hälfte erstarrt ist, die gebildete Rinde mit einer glühenden Kohle, und giefst das noch flüssige Wismuth ab. QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 16, 554; auch *Schw.* 60, 378). — Spec. Gew. des gereinigten: 9,6542 KARSTEN, 9,799 bei 19° MARCHAND u. SCHEERER; des käuflichen: 9,822 BRISSON, 9,833 HERAPATH, 9,861 BERGMAN. Bei starkem Druck nimmt

das spec. Gew. eher ab, als zu. Formt man aus käuflichem Wismuth von 9,783 spec. Gew. einen Cylinder, der in den stählernen Diamantmörser passt, so behält das Metall bei einem Drucke von 100000 Pfund seine krystallische Textur und Festigkeit, und zeigt 9,779 spec. Gew.; bei 150000 Pfund 9,655; bei 200000 Pfund Druck, bei welchem der Stahlring springt, wird das Metall sehr spröde, erscheint auf dem Bruche wie grauer Stahl, zeigt selbst unter dem Mikroskop kaum etwas Krystallisches, und hat nur noch 9,556 spec. Gewicht. Marchand u. Scheerer (*J. pr. Chem.* 27, 209). Mittelmäfsig hart, wenig klingend, spröde, jedoch bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnbar. — Röthlich zinnweifs, von mäfsigem Glanze. — Schmilzt bei 249°, Crighton; bei 264°, Rudberg; bei 265°, G. Erman (*Pogg.* 20, 283); hierauf abgekühlt, erstarrt es unter Ausdehnung von wenigstens $^1/_{32}$ (I, 227—228). Es siedet in schwacher Weifsglühhitze, und sublimirt sich bei abgehaltener Luft in Blättchen.

Atomgewicht des Wismuths. Jenachdem man das Wismuthoxyd als BiO, oder als Bi^2O^3, oder als BiO^3 betrachtet, ist das Atomgewicht 71, oder $1^1/_2 . 71 = 106,5$, oder $3 . 71 = 213$. Letztere Ansicht ist wegen der Aehnlichkeit des Wismuths mit dem Antimon die wahrscheinlichere. Nach meinen Versuchen dürfte die Zahl 213 auf 210 oder noch weniger herabzusetzen sein.

Verbindungen des Wismuths.

Wismuth und Sauerstoff.

A. *Wismuthsuboxyd?*

Das Metall überzieht sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft mit einer dünnen Lage dieses Körpers; an ihr bis zum Schmelzen erhitzt, wird es von einer grauen Haut bedeckt, die sich beim jedesmaligen Hinwegnehmen erneuert, bis das Metall ganz in Suboxyd, *Wismuthasche*, verwandelt ist. — Bräunlichgraues oder dunkelpurpurbraunes Pulver. — Zerfällt, mit Salzsäure behandelt, in salzsaures Wismuthoxyd und in zurückbleibendes Metall. — Durch Erhitzen des Magisterium Bismuthi mit salzsaurem Zinnoxydul erhält man ein schwarzes Pulver, welches nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen, gleich Zunder, mit gelbgrüner Flamme zu Wismuthoxyd verglimmt, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft gelb wird, und welches sich in erhitzter Salzsäure löst. A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 86). — Schmelzt man Wismuth mit Phosphorsalz auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten schwarz wird. Berzelius. — Wird von Berzelius als eine eigenthümliche Oxydationsstufe, von Proust und H. Davy als ein Gemeng von Metall und Oxyd angesehen.

B. *Wismuthoxyd.* BiO^3.

Findet sich unrein als *Wismuthocher*.

Bildung. 1. Das Metall, an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt mit schwacher bläulichweifser Flamme, und die Dämpfe des gebildeten Wismuthoxyds legen sich an kältere Körper an. *Wismuthblumen, Flores Bismuthi.* — 2. Wismuth, unter öfterer Erneuerung der Oberfläche längere Zeit an der Luft geschmolzen, verwandelt sich erst in graue Wismuthasche, welche bei längerem Erhitzen an der Luft in Wismuthoxyd übergeht. — 3. Das Wismuth oxydirt sich

bei gewöhnlicher Temperatur nicht an feuchter Luft; ist es aber theilweise mit Wasser bedeckt, und ist die Luft von Kohlensäure befreit, so bildet sich zuerst etwas Oxydhydrat, dann etwas gelbes Oxyd in feinen Krystallen; ist die Luft nicht von der Kohlensäure befreit, so bildet sich zugleich gewässertes kohlensaures Oxyd in weifsen Schuppen und das Metall läuft rothbraun, dann blau an. v. Bonsdorff (*Pögg.* 41, 305). — 4. Das Wismuth zersetzt den Wasserdampf erst in der Weifsglühhitze unter Bildung von Oxyd. Regnault. Mit kochender concentrirter Salzsäure entwickelt es kein Wasserstoffgas. — 5. Es zersetzt die Salpetersäure in der Kälte, das Vitriolöl in der Hitze, unter Entwicklung von Stickoxyd oder schwefliger Säure und Bildung eines Wismuthoxydsalzes. Rauchende Salpetersäure bewirkt auf schmelzendem Wismuth Verpuffen, Proust, und mit Wismuthpulver Erhitzung bis zum Glühen. Berzelius.

Darstellung. 1. Durch gelindes Erhitzen des Wismuths an der Luft unter beständigem Umrühren. — 2. Durch gelindes Glühen des einfach-salpetersauren oder des kohlensauren Wismuthoxyds. — 3. Durch Schmelzen von überschüssigem Wismuthoxyd mit Kalihydrat, Jacquelain, oder beim Kochen von Wismuthoxydhydrat mit Kali- oder Natron-Lauge, Fremy, erhält man das wasserfreie Oxyd krystallisirt.

Eigenschaften. Nach (1 u. 2) blasscitronengelbes Pulver, welches in der Hitze, vorübergehend, eine pomeranzengelbe, dann eine rothbraune Farbe annimmt; nach (3) gelbe, glänzende Nadeln. Spec. Gew. des aus einfach-salpetersaurem Wismuthoxyd erhaltenen: 8,1735 Karsten, 8,968 Pol. Boullay. Schmilzt in starker Rothglühhitze, und gesteht, wofern kein irdener Tiegel angewandt wurde, beim Erkalten zu einer krystallischen Masse. Fuchs (*Schw.* 67, 429). Beim Schmelzen im irdenen Tiegel mischt sich Kieselerde bei, und die dunkelbraune Flüssigkeit gesteht zu einem gelblichen durchsichtigen Glase, dessen spec. Gew. im Vacuum bei 4° nach Le Royer u. Dumas 8,449 beträgt. — Das Oxyd verflüchtigt sich nur in sehr hoher Temperatur.

			J. Davy, Thomson.	Lagerhielm.	Gm.	Klaproth, Bucholz.	Proust.	Morveau.
Bi	213	89,87	90	89,863	89,67	89,28	88	80
3 O	24	10,13	10	10,137	10,33	10,72	12	20
BiO^3	237	100,00	100	100,000	100,00	100,00	100	100

Zersetzungen. Durch gelind erhitztes Kalium oder Natrium unter schwacher Feuerentwicklung zu Metall, Gay-Lussac u. Thénard; durch Kohle, und zwar schon leicht vor dem Löthrohre, zu Metall; durch Kohlenoxyd zu Metall, Gm.; durch Schwefel zu Schwefelwismuth.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wismuthoxydhydrat.* — Fällt beim Vermischen des wässrigen salpetersauren Wismuthoxyds mit einem Alkali in weifsen Flocken nieder, die zu einem weifsen Pulver austrocknen. Bei Anwendung von salzsaurem Wismuthoxyd behält der Niederschlag Chlorwismuth beigemischt. A. Stromeyer.

b. Mit Säuren zu *Wismuthoxydsalzen*. Das Wismuthoxyd löst sich leicht in wässrigen Säuren. Einige Salze erhält man durch Behandlung des Metalls mit einer oxydirenden Säure. Die Wismuthsalze haben ein grofses spec. Gewicht; sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie zeigen eine giftige Wirkung. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Sie liefern, vor dem Löthrohr auf der Kohle mit kohlensaurem Natron geschmolzen, ein Wismuthkorn, nebst gelbem Beschlag der Kohle. — Zink, Zinn, Kadmium, Blei, Eisen und Kupfer schlagen aus ihnen das Wismuth metallisch nieder. Zink, Kadmium, Zinn und Eisen reduciren das Wismuth schnell und vollständig; die 2 ersteren unter heftiger Entwicklung von Gas und Wärme, die 2 letzteren ruhig. Nachdem die freie Säure des Wismuthsalzes gesättigt ist, fällt ein basisches Wismuthsalz nieder, welches dann auch reducirt wird, jedoch sehr langsam. Das reducirte Wismuth erscheint als ein schwarzgraues, nicht metallglänzendes, dendritisches Pulver. Die reducirende Wirkung des Blei's hört nach einiger Zeit auf. Kupfer, Antimon und Arsen sind ohne Wirkung. Fischer (*Pogg.* 8, 497). — Kupfer fällt das Wismuth sehr langsam und unvollkommen. Jacquelain. — In einer Lösung von 1 Th. einfach-salpetersaurem Wismuthoxyd in 500 Th. verdünnter Salzsäure bedeckt sich das Kupfer sogleich mit einer grauen Metallhaut, die allmälig zu kleinen blättrigen Krystallen anwächst; in der Wärme setzt sich alles Wismuth als Krystallanflug aufs Kupfer; auch bei noch verdünntern Lösungen erfolgt Reduction. Reinsch (*J. pr. Chem.* 24, 248). — Wasser zersetzt die meisten, wenn sie keinen zu grofsen Säureüberschuss enthalten, in verdünnte Säure, welche wenig Oxyd gelöst behält, und in ein schwer oder nicht lösliches basisches Salz. — Aetzendes Ammoniak, Kali, Natron, oder Baryt fällen meistens weifses Hydrat (jedoch aus dem salzsauren Wismuthoxyd basisches Salz), und beim Kochen, besonders wenn sie concentrirt sind, trocknes gelbes Oxyd, A. Stromeyer (*Pogg.* 26, 553), Jacquelain; der Niederschlag ist in überschüssigem Alkali selbst beim Kochen unlöslich, Stromeyer. — Kohlensaure Alkalien fällen weifses kohlensaures Oxyd, in überschüssigem kohlensauren Alkali etwas löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. A. Stromeyer. Nach L. Laugier (*Ann. Chim. Phys.* 36, 332) ist der Niederschlag in überschüssigem kohlensauren Ammoniak völlig, in kohlensaurem Kali wenig, in kohlensaurem Natron gar nicht löslich; aber nach Berzelius (*Jahresber.* 12, 166) zeigt sich das Wismuthoxyd nur dann in überschüssigem kohlensauren Ammoniak löslich, wenn es Phosphor- oder Arsensäure hält. — Kohlensaurer Kalk fällt aus der salpetersauren Lösung schon in der Kälte das Wismuthoxydhydrat vollständig, Liebig (*Mag. Pharm.* 35, 114); eben so kohlensaurer Baryt, Strontian und kohlensaure Bittererde, Demarçay (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphorsaures Natron fällt weifses phosphorsaures Oxyd. — Hydrothion fällt auch bei grofsem Säureüberschuss alles Wismuth als braunschwarzes Schwefelwismuth; eben so Hydrothion-Alkalien, ohne dass ihr Ueberschuss den Niederschlag wieder löst. — Iodkalium fällt braunes Iodwismuth, im Ueberschuss des Iodkaliums leicht löslich. — Chromsaure

Alkalien fällen citronengelbes chromsaures Wismuthoxyd. — — Kleesäure schlägt erst nach einiger Zeit krystallisches kleesaures Wismuthoxyd nieder. — Galläpfelaufguss gibt einen braungelben Niederschlag. — Einfach-Cyaneisenkalium einen weifsen, nicht in Salzsäure löslichen; Anderthalb-Cyaneisenkalium einen blassgelben, in Salzsäure löslichen. — Schwefelsäure und unterschwefligsaures Natron, unter Zusatz von Salzsäure, fällen nicht das Wismuth.

c. Mit Kieselerde, mit Glasflüssen und mit mehreren schweren Metalloxyden zu glasartigen Massen.

C. *Wismuthsäure.* BiO^5?

Wismuthhyperoxyd, Acide bismuthique.

Beim Glühen von Wismuthoxyd mit überschüssigem Kali- oder Natron-Hydrat bei Zutritt von Luft, und beim Einwirken von Chlor auf, in Kalilauge vertheiltes, Wismuthoxyd bildet sich wismuthsaures Wismuthoxyd-Alkali.

Darstellung. 1. Man behandelt das braune wismuthsaure Wismuthoxyd-Kali (II, 861, Darstell. 1) mit einem kalten Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 9 Th. Wasser, dann mit noch verdünnterer Säure, wäscht mit Wasser, und trocknet. A. Stromeyer (*Pogg.* 26, 549), Brandes (*Schw.* 69, 158). — 2. Man schmelzt Wismuthoxyd mit Natronhydrat, kocht die Masse mit überschüssiger Natronlauge, und wäscht das sich abscheidende braune Pulver erst mit Salpetersäure, dann mit Wasser. Fremy (*Compt. rend.* 15, 1108; auch *N J. Pharm.* 3, 30).

Schweres, dunkelbraunes Pulver von der Farbe des braunen Bleioxyds. A. Stromeyer.

			Oder:			Stromeyer.	Brandes
Bi	213	84,19	BiO^3	237	93,68	95,14	95
5O	40	15,81	2O	16	6,32	4,86	5
BiO^5	253	100,00	BiO^5	253	100,00	100,00	100

Jacquelain betrachtet die Wismuthsäure als BiO^4; A. Stromeyer nimmt zufolge seiner Analyse in der Wismuthsäure 1½mal soviel Sauerstoff an, als im Wismuthoxyd. Bei der Schwierigkeit, die Wismuthsäure frei von Wismuthoxyd zu erhalten, ist zu vermuthen, dass der Sauerstoffgehalt eher zu niedrig, als zu hoch gefunden wurde, und daher die reine Wismuthsäure BiO^5 ist, entsprechend der Antimonsäure.

Zersetzungen. Zerfällt schon bei der Siedhitze des Quecksilbers in Sauerstoffgas und gelbes Oxyd. Wasser geht nicht über. Ihr Gemenge mit Kohle, Zucker und andern organischen Stoffen, durch eine glühende Kohle entzündet, glimmt, ohne alle Verpuffung, wie Zunder fort. Wasserstoffgas reducirt die Säure bei einer Hitze, bei der sie für sich noch nicht Sauerstoffgas entwickelt, zu Oxyd, in der Glühhitze zu Metall. Wässrige (nicht gasförmige) schweflige Säure verwandelt die Säure langsam in schwefelsaures Wismuthoxyd. Vitriolöl entwickelt daraus augenblicklich Sauerstoffgas, verdünnte Schwefelsäure langsamer. Eben so wirkt Phosphorsäure. Kalte Salpetersäure wirkt nicht auflösend, aufser bei Gehalt an salpetriger; erhitzte löst das Oxyd unter Sauer-

stoffgasentwicklung. Kalte Salzsäure löst das Oxyd unter Chlorentwicklung. Wässriges Hydriod bildet braunes Iodwismuth unter Freiwerden von Iod. Klee-, Wein-, Citron- und Essig-Säure wirken auch beim Sieden nicht ein; fugt man dann Schwefelsäure hinzu, so erfolgt die Lösung unter heftigem Aufschäumen. Wässrige Alkalien wirken nicht ein. A. Stromeyer.

Man kennt blofs einige Verbindungen der Wismuthsäure mit Alkali und Wismuthoxyd zugleich.

Wismuth und Wasserstoff.

Wasserstoff-Wismuth? — Führt man die —El. der Volta'schen Säule durch Wismuth in Wasser über, so wird es sogleich schwarz und überzieht sich mit schwarzen Dendriten. Ruhland (*Schw.* 15, 417).

Wismuth und Kohlenstoff.

Kohlensaures Wismuthoxyd. — Durch doppelte Affinität. Weifses Pulver, weder in Wasser, noch in wässriger Kohlensäure löslich, weniger, als 1 At., Kohlensäure haltend.

Wismuth und Boron.

Boraxsaures Wismuthoxyd. — Weifses, sehr schwer in Wasser auflösliches Pulver.

Wismuth und Phosphor.

A. *Phosphor-Wismuth.* — Das Metall nimmt nur wenig Phosphor auf, und zeigt dann vor dem Löthrohre eine kleine, grünliche Flamme. Pelletier. Es wird dadurch brüchiger und weniger blättrig. Marx (*Schw.* 58, 471). — Phosphorwasserstoffgas fällt aus salpetersaurem Wismuthoxyd ein schwarzes Phosphorwismuth, welches bei der Destillation allen Phosphor verliert. Berzelius. vgl. Landgrebe (*Schw.* 55, 100).

B. *Phosphorigsaures Wismuthoxyd.* — Der in Wasser gelöste und mit Ammoniak neutralisirte Dreifachchlorphosphor gibt mit der salzsauren Lösung des Wismuthoxyds, deren Säure durch Ammoniak möglichst abgestumpft ist, einen reichlichen weifsen Niederschlag, der beim Erhitzen in einer Retorte reines Wasserstoffgas entwickelt. H. Rose.

C. *Gewöhnlich phosphorsaures Wismuthoxyd.* — Wässrige Phosphorsäure bildet mit Wismuthoxydhydrat theils ein weifses, unlösliches Pulver, zu einem weifsen Email schmelzbar, theils ein in Wasser lösliches, krystallisirendes Salz. Wenzel.

D. *Pyrophosphorsaures Wismuthoxyd.* — Dieses, aus Wismuthsalzen durch pyrophosphorsaures Natron gefällt, löst sich in einem Ueberschusse desselben. Stromeyer.

E. *Metaphosphorsaures Wismuthoxyd.* — Man versetzt salpetersaure Wismuthlösung mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak. Der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Ammoniak. Persoz.

Wismuth und Schwefel.

A. *Zweifach-Schwefelwismuth.* — Hierher scheint das Schwefelwismuth von Gregers Klack zu gehören. Berzelius (*Löthrohr* 186). — Wismuth lässt sich mit Dreifachschwefelwismuth nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen, Lagerhielm, Werther; lässt man ein Gemisch aus gleichen Theilen erkalten, so krystallisirt zuerst Zweifachschwefelwismuth heraus, welches das Nickel und Kupfer des käuflichen Wismuths aufgenommen hat, und von welchem sich das noch flüssige Metall abgießen lässt. — Durch Zusammenschmelzen von 10 Th. gereinigtem Wismuth mit 3 Th. Schwefel im Tiegel, 3maliges Umschmelzen des erhaltenen Gemisches mit frischem Schwefel in einer Probirtute, und rasches Erkälten erhält man eine strahlige Masse, in deren Innerm sich eine Krystalldruse befindet. Quadratische Säulen mit abgestumpften Seitenkanten (*Fig.* 31, ohne e-Flächen); sehr dünne und lange Krystalle mit glänzenden Flächen. Spec. Gew. 7,29. Weissgrau, stark metallglänzend, leichter schmelzbar als Dreifachschwefelwismuth. Sublimirt, bei abgehaltener Luft erhitzt, nur bei starker Hitze eine Spur Schwefel. Entwickelt, bei Luftzutritt erhitzt, schweflige Säure. Werther (*J. pr. Chem.* 27, 65; Ausz. *Pogg.* 57, 481).

			Werther.		Wenzel.
			Krystalle.	Strahlige Masse.	
Bi	213	86,93	86,20	86,34	85
2S	32	13,07	13,81	13,50	15
BiS^2	245	100,00	100,01	99,84	100

Dass das von Werther bereitete Schwefelwismuth BiS^2 sei, hierfür spricht sein gröfseres spec. Gewicht und die Analyse. Auffallend jedoch ist die, wie es scheint, gleiche Krystallform von BiS^2 und BiS^3. Jedenfalls scheint sich durch Zusammenschmelzen des Wismuths mit Schwefel auch BiS^3 bilden zu können, wie sich aus den unten folgenden Analysen des künstlichen Schwefelwismuths von Lagerhielm und J. Davy ergibt.

B. *Dreifach-Schwefelwismuth.* — Findet sich in der Natur als *Wismuthglanz.* — Bildet sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile. Fällt beim Versetzen der Wismuthoxydsalze mit Hydrothion oder einem Hydrothion-Alkali in braunschwarzen Flocken nieder. — Xsystem des natürlichen und künstlichen 2 u. 2gliedrig. Gerade rhombische Säulen, an den Kanten abgestumpft. *Fig.* 73, jedoch statt der Zuspitzungsflächen bloſs p-Fläche. u' : u = 91°; m : t = 134° 30'; leicht spaltbar nach t, undeutlich nach p und u. W. Phillips (*Phil. Mag. Ann.* 2, 181; auch *Pogg.* 11, 476). Spec. Gew. des natürlichen 6,4 bis 6,5; spec. Gew. des durch Hydrothion gefällten und bei abgehaltener Luft [unter Schwefelverlust?] geschmolzenen 7,001 Karsten. Licht bleigrau. Strengflüssiger als Wismuth. Das künstliche dehnt sich nach dem Schmelzen beim Erstarren stark aus. Marx.

			Lagerhielm. künstl.	J. Davy. künstl.	H. Rose. Riddarhyttan.
Bi	213	81,61	81,62	81,8	80,98
3S	48	18,39	18,38	18,2	18,72
BiS^3	261	100,00	100,00	100,0	99,70

Beim jedesmaligen Umschmelzen des künstlichen Schwefelwismuths dringen aus der erstarrenden Masse Kugeln von metallischem Wismuth hervor. Marx (*Schw.* 58, 472; 59, 114). Das natürliche Dreifachschwefelwismuth, in einer Röhre erhitzt, gibt sublimirten Schwefel; auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es unter Kochen und lässt metallisches Wismuth. Berzelius. Bei Zusatz von kohlensaurem Natron wird das Wismuth vor dem Löthrohr leicht reducirt. — Salpetersäure löst aus dem Schwefelwismuth das Metall auf, unter Abscheidung des Schwefels. — Wasserdampf, über rothglühendes Schwefelwismuth geleitet, gibt Hydrothion, Wismuthoxyd und wenig Metall. Regnault. — Wasserstoffgas zersetzt das glühende Schwefelwismuth in Hydrothiongas und Metall, und Phosphorwasserstoffgas zersetzt es bei gelinder Wärme in Hydrothiongas, Phosphor und Metall. H. Rose. Ueber das Verhalten zu Bleiglätte: Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 249).

C. *Schwefligsaures Wismuthoxyd.* — Wässrige schweflige Säure bildet mit Wismuthoxydhydrat ein weder in Wasser, noch in wässriger schwefliger Säure lösliches Salz, welches bei stärkerer Hitze seine Säure verliert. Fourcroy.

D. *Schwefelsaures Wismuthoxyd.* — a. *Einfach.* — Durch Zersetzung von b mittelst Wassers. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Entwickelt beim Glühen schwefligsaures und Sauerstoff-Gas. Gay-Lussac.

			Berzelius.
BiO^3	237	85,56	85,5
SO^3	40	14,44	14,5
BiO^3,SO^3	277	100,00	100,0

b. *Dreifach.* — Bleibt als eine weifse Masse beim Erhitzen des Vitriolöls mit Wismuth, während sich schweflige Säure und selbst Schwefel entwickelt. Wird nach Arfvedson, mit Wasserstoffgas geglüht, zu reinem Wismuth. Zersetzt sich mit Wasser in a, welches ungelöst bleibt, und in c, welches sich auflöst.

			Lagerhielm.	Thomson.
BiO^3	237	66,39	66,35	66,67
$3SO^3$	120	33,61	33,65	33,33
$BiO^3,3SO^3$	357	100,00	100,00	100,00

c. *Saures.* — Die wässrige Lösung liefert beim Abdampfen Nadeln, dann eine trockne, zerfliefsliche Salzmasse, welche nach Gay-Lussac beim Erhitzen wasserhaltende Schwefelsäure entwickelt.

E. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelwismuth.* — Hydrothiocarbonsaurer Kalk gibt mit Wismuthsalzen einen dunkel-

braunen Niederschlag, den er, im Ueberschusse zugefügt, wieder mit rothbrauner Farbe löst. BERZELIUS.

Wismuth und Selen.

Selen-Wismuth. — Beide Stoffe vereinigen sich beim Erwärmen, unter schwacher Feuerentwicklung, zu einer silberweifsen Masse, von krystallischem Bruche, in der Rothglühhitze mit spiegelnder Oberfläche schmelzbar. BERZELIUS.

Wismuth und Iod.

A. *Iod-Wismuth.* — a. *Mit weniger Iod.* — Ein Gemeng aus gleichen Theilen Wismuth und Iod [ungefähr 1 At. Metall auf 1½ At. Iod] schmilzt beim Erhitzen zusammen, und sublimirt sich, selbst unter dem Schmelzpunct, in metallglänzenden Blättchen. Wasser, mit der Verbindung gekocht, wird gelb und sauer, und lässt braunes Wismuthoxyd-Iodwismuth. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 616). Das Gemenge von 213 Th. (1 At.) Wismuth und 378 Th. (3 At.) Iod liefert beim Erwärmen unter Wärmeentwicklung und Verflüchtigung von viel Iod eine graue spröde Masse, aus welcher Wasser etwas Hydriod, kein Wismuth, aufnimmt. RAMMELSBERG.

b. *Dreifach-Iodwismuth.* — Man fällt ein Wismuthsalz durch Iodkalium. Man kann das Wismuthsalz durch Essigsäure klar erhalten, oder erst mit Salzsäure versetzen, durch Wasser fällen und dann erst das Iodkalium zufügen; denn dieses zersetzt auch das basisch salzsaure Wismuthoxyd. Das gelbe Filtrat hält etwas Iodwismuth gelöst. — Brauner krystallischer Niederschlag. Wird beim Aussüfsen etwas zersetzt; lässt sich gut trocknen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 166).

			RAMMELSBERG.
Bi	213	36,04	36,02 bis 37,10
3 J	378	63,96	
BiJ^3	591	100,00	

B. *Wismuthoxyd-Iodwismuth.* — Das kastanienbraune Pulver, welches beim Kochen des Iodwismuths a mit Wasser bleibt. — Zink und Eisen zersetzen es bei anhaltendem Kochen mit Wasser. Concentrirte Kali- und Natron-Lauge und Strontianwasser zersetzen es völlig unter Abscheidung von Wismuthoxyd; verdünnte Kali- und Natron-Lauge, selbst in der Siedhitze, wässriges kohlensaures Kali und Natron, Barytwasser und Kalkwasser zersetzen es nur theilweise. BERTHEMOT.

C. *Iodsaures Wismuthoxyd.* — Iodsäure und iodsaures Kali geben mit salpetersaurem Wismuthoxyd einen weifsen, nicht in Wasser löslichen Niederschlag. PLEISCHL. — Fällt man salpetersaure Wismuthlösung durch Wasser, und versetzt die vom einfach-salpetersauren Wismuthoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit iodsaurem Natron, so erhält man einen starken weifsen, nicht in Wasser, sehr schwer in Salpetersäure lös-

lichen Niederschlag, welcher, bei 100° getrocknet, kein gebundenes Wasser hält, und beim Erhitzen in der Retorte in Sauerstoffgas, Ioddampf und 39,65 Proc. geschmolzenen Rückstand zerfällt. Dieser hält ungefähr 5 At. Wismuthoxyd auf 1 At. Dreifachiodwismuth. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 568).

Wismuth und Brom.

A. *Brom-Wismuth.* — Das Wismuth verbindet sich mit dem Brom nicht so leicht und mit keiner solchen Wärmeentwicklung, wie das Antimon. Man erhitzt das gepulverte Metall in einer unten zugeschmolzenen langen Röhre mit einem grofsen Ueberschuss von Brom. Das überschüssige Brom verdampft mit etwas Wismuth, und auf dem Boden der Röhre bleibt stahlgraues Bromwismuth, dem geschmolzenen Iod ähnlich, bei 200° mit hyacinthrother Farbe schmelzend, und nahe beim Dunkelrothglühen kochend. — Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und wird dadurch zu einem schwefelgelben gewässerten Bromwismuth. Durch gröfsere Mengen von Wasser wird es in reines wässriges Hydrobrom und in niederfallendes *Wismuthoxyd-Bromwismuth* zersetzt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 38, 323; Ausz. *Pogg.* 14, 113).

B. *Bromsaures Wismuthoxyd.* — Bei längerem Hinstellen von frischgefälltem Wismuthoxydhydrat mit wässriger Bromsäure erhält man ungelöstes Salz a und gelöstes Salz b. — a. *Zweidrittel.* — Weifses, nicht krystallisches Pulver, welches sein Wasser zwischen 150 und 160° verliert, sich bei höherer Temperatur mit Heftigkeit zersetzt, und gelbes Wismuthoxyd-Bromwismuth lässt. RAMMELSBERG.

	Gewässert.		RAMMELSBERG.
$3BiO^3$	711	70,97	70,82
$2BrO^5$	236,8	23,64	23,39
$6HO$	54	5,39	5,79
$3BiO^3,2BrO^5+6Aq$	1001,8	100,00	100,00

b. Die saure Lösung, im Wasserbade verdunstet, entwickelt zuletzt Brom und Sauerstoffgas, und lässt wenig, an der Luft zerfliefsliches, Salz. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 76).

Wismuth und Chlor.

A. *Chlor-Wismuth.* — *Wismuthbutter.* — 1. Wismuthpulver verbrennt im Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur mit blassblauem Lichte zu Chlorwismuth. — 2. Man erhitzt 1 Th. Wismuth mit 2 Quecksilbersublimat. — 3. Man dampft das salzsaure Wismuthoxyd ab, und destillirt den Rückstand bei abgehaltener Luft. — Bräunlich- oder graulich-weifs, undurchsichtig, von körnigem Gefüge; sehr leicht zu einer öligen Flüssigkeit schmelzbar, J. DAVY; verflüchtigt sich bei mäfsiger Hitze, H. DAVY. — Spec. Gew. des Dampfes = 11,35 JACQUELAIN. — Erzeugt bei jedesmaliger Destillation in Lufthaltenden (nicht in Kohlensäure-haltenden) Gefäfsen etwas

Wismuthoxyd-Chlorwismuth in weifsen Glimmerblättchen. JACQUELAIN. — Wird durch Vitriolöl nur bei hoher Temperatur, unter heftigem Aufbrausen, in salzsaures Gas und in schwefelsaures Wismuthoxyd zersetzt. A. VOGEL. Zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure, welche etwas Wismuthoxyd gelöst enthält, und in Wismuthoxyd-Chlorwismuth.

			J. DAVY.
Bi	213	66,73	66,4
3 Cl	106,2	33,27	33,6
$BiCl^3$	319,2	100,00	100,0

	Mfs.	Sp. Gw.		Mfs.	Sp. Gw.
Wismuthdampf ?	1	29,5344	=	¼	7,3836
Chlorgas	6	14,7258	=	1½	3,6814
Chlorwismuthdampf	4	44,2602	=	1	11,0650

Gewässertes Chlorwismuth oder *dreifach-salzsaures Wismuthoxyd*. — Schiefst beim Abdampfen des sauren salzsauren Wismuthoxyds in Säulen an, durch Erhitzen in Wasser und Chlorwismuth, durch Wasser in Wismuthoxyd-Chlorwismuth und in Wismuthoxyd-haltende verdünnte Salzsäure zerfallend.

B. *Wismuthoxyd-Chlorwismuth*. — *Wismuthoxychlorür, basisch salzsaures Wismuthoxyd*. — 1. Man leitet über schmelzendes Chlorwismuth Wasserdampf, und entfernt dann durch stärkeres Erhitzen das noch beigemengte Chlorwismuth. — 2. Man destillirt Chlorwismuth in lufthaltenden Gefäfsen. JACQUELAIN. — 3. Man zersetzt Chlorwismuth mit Wasser, und wascht aus. — 4. Man fällt salpetersaure Wismuthlösung durch Kochsalz, Chlorkalium oder nicht zu viel verdünnte Salzsäure. Ein Ueberschuss des wässrigen Chlorkaliums löst den Niederschlag wieder auf; nach dem Auswaschen und Trocknen desselben wirkt es nicht mehr lösend. BUCHOLZ.

Weifs, krystallisch, wird bei jedesmaligem Glühen gelb, JACQUELAIN, schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung, GROUVELLE. JACQUELAIN. — Wird durch erhitztes Vitriolöl in schwefelsaures Wismuthoxyd verwandelt. Wird durch Chlorgas in dunkler Rothglühhitze in Sauerstoffgas und Chlorwismuth zersetzt, welches sich ohne Rückstand verflüchtigt. Wird nur durch heifses concentrirtes Kali in Wismuthoxyd und Chlorkalium zersetzt. JACQUELAIN. Das abgeschiedene Oxyd, obgleich frei von Chlor, ist nicht gelb, sondern grauschwarz, und bleibt es bei schwachem Glühen, wird aber beim Schmelzen gelb. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 406; auch *Br. Arch.* 39, 41). Verdünntes Kali, selbst beim Kochen, entzieht kein Chlor, A. STROMEYER, JACQUELAIN, oder nur einen Theil, WARRINGTON (*Phil. Mag. Ann.* 9, 30). — Löst sich in heifser Salpetersäure und bleibt beim Abdampfen unverändert zurück. JACQUELAIN. Löst sich in Salzsäure zu C. Löst sich durchaus nicht in Wasser. H. ROSE.

			Jacquelain.	Phillips.	Oder:		
3 Bi	639	80,56	79,95	78,19	$BiCl^3$	319,2	40,24
3 Cl	106,2	13,39	13,45	13,32	$2BiO^3$	474	59,76
6 O	48	6,05	6,60				
$BiCl^3,2BiO^3$	793,2	100,00	100,00			793,2	100,00

C. *Wässriges salzsaures Chlorwismuth* oder *saures salzsaures Wismuthoxyd.* — Durch Auflösen des Metalls in Salpetersalzsäure, oder des Chlorwismuths oder Wismuthoxyds in Salzsäure. Die farblose Lösung lässt, wenn sie keinen zu grofsen Ueberschuss an Säure hält, bei Wasserzusatz die Verbindung B fallen. Mit salzsaurem Zinnoxydul gibt sie nach A. Vogel einen zeisiggrünen Niederschlag.

Wismuth und Fluor.

Fluor-Wismuth. — Fällt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als ein weifses Pulver nieder. Berzelius.

Wismuth und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Wismuthoxyd.* — a. *Einfach.* — *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthweifs, Schminkweifs, Perlweifs, Magisterium Bismuthi, Blanc d'Espagne.* — Man zersetzt b oder c durch Wasser, oder durch eine unzureichende Menge von Alkali; oder man kocht c mit überschüssigem Wismuth. — Meistens sättigt man verdünnte Salpetersäure in der Wärme mit Wismuth, welches, um es von Arsen zu befreien, zuvor mit $^1/_{16}$ Salpeter zu schmelzen ist, (*J. Pharm.* 18, 688), verdünnt mit etwas Wasser, so dass noch kein bleibender Niederschlag erfolgt, aber die zerfressende Wirkung der Lösung auf das Papier hinreichend geschwächt wird, filtrirt durch ein doppeltes Filter, und fällt mit einer Wassermenge, welche das 30- bis 100-fache des gelösten Wismuths beträgt. Bei zu wenig Wasser ist die Fällung weniger vollständig; bei zu viel löst sich wieder eine sehr kleine Menge des Niederschlags. Dieser wird auf dem Filter mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Das Filtrat setzt beim Erwärmen feine Krystalle ab, nach Duflos jedoch nur in dem Falle, wenn die Salpetersäure, auch nur eine Spur, Salzsäure hält. Kochsalz fällt aus dem Filtrate nach Phillips Wismuthoxyd-Chlorwismuth. — Duflos (*Schw.* 68, 191; *N. Br. Arch.* 23, 307) löst 1 Th. Krystalle des Salzes b in 2 bis 3 warmem Wasser, filtrirt von dem etwa ungelöst bleibenden arsensauren Wismuthoxyd ab, giefst das Filtrat unter Umrühren in seine 24fache Menge heifsen Wassers, subsidirt und decanthirt, rührt den Bodensatz mit frischem Wasser auf, subsidirt und decanthirt, und trocknet den Niederschlag zwischen vielfachem Fliefspapier auf einem Ziegelstein. Er ist frei von Arsen. — Das gewöhnliche Magisterium hält häufig Arsen. Es liefert dann, mit Zink und Salzsäure im Apparat von Marsh behandelt, Arsenwasserstoffgas. Chevallier (*J. Pharm.* 15, 383), Reinsch (*Repert.* 64, 206).

Sehr zarte, seidenglänzende Nadeln und Schuppen, oder, bei der Darstellung aus den Krystallen, schwach perlglänzendes lockeres Pulver. Röthet feuchtes Lackmuspapier. — Verwandelt sich bei zu langem Auswaschen mit Wasser, besonders mit heifsem, in ein basischeres Salz. Herberger, Buchner (*Repert.* 55, 289 u. 306). Lässt beim Glühen Wismuth-

oxyd. Färbt sich mit salzsaurem Zinnoxydul pomeranzengelb, und nach einigen Tagen, oder beim Kochen sogleich, braun, dann schwarz. A. VOGEL. s. *Suboxyd* (II, 841). — Löst sich nicht, oder sehr wenig in Wasser, welches beim Sieden nach DUFLOS ein saureres Salz entzieht, und ein basischeres zurücklässt. — Es schwärzt sich nicht im Sonnenlicht, aufser wenn es Chlorsilber hält, KLAPROTH, BUSCH (*Br. Arch.* 24, 341), oder wenn ihm Filterpapier anhängt, WITTSTEIN (*Repert.* 74, 243).

			HERBERGER.	DUFLOS.	GROUVELLE.	PHILLIPS.	MENIGAUD. Bei 100° getr.
BiO^3	237	79	79,70	80,00	81,37	81,92	85,33
NO^5	54	18	14,44	13,58	13,97	18,36	14,67
HO	9	3	5,86	6,42	4,66		
BiO^3,NO^5+Aq	300	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Magisterium, durch Fällen der Auflösung des krystallisirten Salzes b in Salpetersäure durch Wasser erhalten, und nach dem Trocknen an der Luft einige Wochen lang den Tag über der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, und über Nacht in eine Vitriolöl haltende Flasche eingeschlossen, wobei es fortwährend aber langsam an Gewicht abnahm, lieferte mir 80,67 Proc. Wismuthoxyd und 2,92 Proc. Wasser, also 16,41 Salpetersäure. Das Wasser wurde bestimmt, indem die Dämpfe, welche das Magisterium beim Glühen in einer Röhre entwickelte, zuerst durch glühendes Kupfer, dann in ein Chlorcalciumrohr geleitet wurden; das hier angesammelte Wasser war geruchlos. Wenn auch hierbei etwas zuviel Oxyd erhalten wurde, weil vielleicht durch das lange Erhitzen ein Theil des Salzes zersetzt war, so beweist dieser Versuch wenigstens, dass auch das lange bei 100° getrocknete Salz wesentlich Wasser hält, den Angaben von PHILLIPS und MENIGAUD entgegen.

b. *Dreifach.* — Man löst das Metall in warmer Salpetersäure, und stellt die abgedampfte Lösung in die Kälte. — Wasserhelle, schiefe 6- und 8-seitige Säulen, mit mehreren Flächen beendigt, die dem 1 u. 1gliedrigen Systeme anzugehören scheinen. — Die Krystalle zerfallen bei 100° in einen festen Theil und in einen flüssigen, welcher beim Erkalten rasch erstarrt. GRAHAM. Sie entwickeln bei der Destillation wasserhaltende Salpetersäure und lassen zuerst Salz a, dann reines Oxyd. BERZELIUS. Schon bei 87° verlieren sie an der Luft soviel Wasser und Säure, dass sie zu basischem Salze werden, und dann bis zu 260° erhitzt, kaum noch etwas verlieren. Der Verlust beträgt im Ganzen 32,47 Proc. und es bleiben 67,53 Proc. Salz a. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 16). [Diese Zahlen passen nicht genau, wie LIEBIG mit Recht bemerkt.] — Die Krystalle verpuffen schwach, mit rothen Funken, auf glühenden Kohlen; lebhafter beim Reiben mit Phosphor. BRUGNATELLI. — Sie lösen sich in verdünnter Salpetersäure vollständig, aber in reinem Wasser nur theilweise, als Salz c, während Salz a zurückbleibt. Bei wenig Wasser erhält man weniger Salz a, und die erhaltene Lösung gibt mit mehr Wasser einen neuen Niederschlag desselben. Bei einer genugsamen Wassermenge liefern nach GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 141) 100 Th. Krystalle gegen 54 Th. Salz a. 100 Th. Krystalle liefern mit 50 Th. Wasser 16, mit 100 Wasser 18, mit 200 Wasser 27, mit 400 Wasser 32, mit 800 Wasser 39, mit 1200 Wasser 43 und mit 1600 bis 12800 Wasser 45 Th. Salz a. DUFLOS.

Die mit 1600 bis 12800 Wasser erhaltene Flüssigkeit trübt sich nach dem Filtriren beim Erwärmen unter Absatz neuer Krystallschuppen von Salz a. DUFLOS.

	Krystallisirt.		DUFLOS.	BERZELIUS.	GRAHAM.
BiO^3	237	49,38	48,3	48,8	49,49
$3NO^5$	162	33,75	33,5	33,7	
9HO	81	16,87	18,2	17,5	
$BiO^3,3NO^5+9Aq$	480	100,00	100,0	100,0	

c. *Wässriges saures salpetersaures Wismuthoxyd.* — *Salpetersaure Wismuthlösung.* — Durch Auflösen von Wismuth, oder Wismuthoxyd oder Salz a oder Salz b in Salpetersäure. Je stärker die Säure, desto mehr Wismuthoxyd kann die Lösung enthalten, und Wasser fällt daraus noch Salz a, wofern sie nicht einen grofsen Ueberschuss an Salpetersäure hält. Die durch eine gröfsere Wassermenge gefällte Lösung hält noch 7 Th. Wismuthoxyd auf 19,15 Th. Salpetersäure = 1 At. Wismuthoxyd auf 12 Salpetersäure; dampft man diese Flüssigkeit so behutsam ab, dass sie keine Salpetersäure verliert, so bleibt ein nicht krystallisirender Syrup, welcher sich mit Wasser ohne Trübung mischt. DUFLOS. — Zusatz von Essigsäure zur salpetersauren Wismuthlösung hebt ihre Fällbarkeit durch Wasser.

Das Wismuthoxyd ist, in frischgefälltem Zustande, nicht merklich in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak löslich (II, 849).

B. *Iodwismuth-Ammoniak.* — 100 Th. (1 At.) Iodwismuth, in einem Strom von Ammoniakgas erwärmt, nehmen 9.505 Th. (etwas über 3 At.) Ammoniak auf, und verwandeln sich in eine ziegelrothe Masse, welche an Wasser, ohne Aenderung der Farbe, Hydriod-Ammoniak abtritt. RAMMELSBERG.

C. *Chlorwismuth-Ammoniak.* — Chlorwismuth absorbirt das Ammoniakgas bei gelinder Erwärmung. PERSOZ.

D. *Chlor-Wismuthammonium* oder *Chlorwismuth-Salmiak.* — Die Lösung von 319.2 Th. (1 At.) Chlorwismuth und 106,8 Th. (2 At.) Salmiak liefert beim Verdunsten doppelt 6seitige Pyramiden, mit denen des Dreifachchlorantimon-Salmiaks (II, 793) isomorph. JACQUELAIN.

	Krystallisirt.		JACQUELAIN.	Oder:		
$2NH^4$	36	8,45		$2NH^4Cl$	106,8	25,07
Bi	213	50,00	49,78	$BiCl^3$	319,2	74,93
5Cl	177	41,55	41,89			
$2NH^4Cl+BiCl^3$	426	100,00			426	100,00

Das Wismuthoxydhydrat und das kohlensaure, phosphorsaure und einfach-salpetersaure Wismuthoxyd lösen sich in frischgefälltem Zustande leicht in wässrigem Salmiak, nicht in salpetersaurem Ammoniak BRETT (*Phil. Mag. J.* 10, 98 u. 335).

Wismuth und Kalium.

A. *Wismuth-Kalium.* — a. 4 Maafse Wismuthpulver vereinigen sich leicht mit 1 Maafse Kalium bei dem Schmelzpuncte dieses Metalls zu einem spröden, leicht schmelzbaren Gemisch von feinblättrigem Gefüge; sich an der Luft oxydi-

rend, mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren aufbrausend. Gay-Lussac u. Thénard. — Die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung. Das erhaltene Gemisch ist zinnweifs und feinkörnig; es dehnt sich, nach dem Schmelzen erstarrend, nicht aus; es durchbohrt eiserne Löffel, worin es geschmolzen wird. Marx (*Schw.* 58, 463). — b. Man glüht 2 Stunden lang heftig, in einem verschlossenen Tiegel, ein mit Kienrufs bedecktes Gemenge von Wismuth mit gleichviel Weinstein, Vauquelin (*Schw.* 21, 221); oder von 120 Wismuth, 60 verkohltem und etwas geröstetem Weinstein, und 1 Salpeter, Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200). — Das von Serullas dargestellte sprüht beim Schneiden mit der Scheere Funken; schmilzt und verbrennt lebhaft, so wie man es zerstöfst, und dreht sich auf mit Wasser bedecktem Quecksilber sehr lebhaft. — 10 Th. Wismuth geben mit 5 verkohltem Weinstein und 1 Kienrufs eine pyrophorische Masse, welche sich mit Wasser unter schwacher Fulmination entzündet. Serullas.

B. *Wismuthsaures Wismuthoxyd-Kali.* — a. *Ochergelbes.* — Man schmelzt 5 Th. Kalihydrat im Silbertiegel, bis es ruhig fliefst, trägt 1 Th. Wismuthoxyd hinein, und erhitzt ¼ Stunde lang, immer stärker. Das Oxyd wird grünlich, und löst sich im Verhältnifs, als es sich durch den vom Kali aufgenommenen Sauerstoff der Luft oxydirt, zu einer durchsichtigen dunkel ochergelben Flüssigkeit auf. Diese gesteht beim langsamen Erkalten zu einer, dem Avanturin ähnlichen, an feinen Krystallschuppen reichen Masse. Anhaltendes Waschen mit Wasser entzieht dem Gemische den gröfsten Theil des Kali's und lässt die (nach Bucholz u. Brandes ochergelbe) Verbindung zurück, jedoch mit Silber des Tiegels gemengt. Jacquelain. — Bei Anwendung von zuviel Wismuthoxyd bleibt ein Theil desselben auf dem Boden des Tiegels, in Nadeln krystallisirt, zurück. Jacquelain.

			Oder:			Jacquelain
KO	47,2	2,39	KO	47,2	2,39	2,26
6 BiO^3	1422	71,99	8 Bi	1704	86,27	86,16
2 BiO^5	506	25,62	28 O	224	11,34	11,56
KO, 6 BiO^3, 2 BiO^5	1975,2	100,00		1975,2	100,00	99,98

Bei Jacquelain's Analyse ist das beigemengte Silber abgezogen; die Verbindung enthält nach ihm auch etwas Wasser.

Die Verbindung ist luftbeständig; sie entwickelt schon bei 125° Wasser, dann bei 145° Sauerstoffgas, und ist nach dem Glühen in ein zerfliefsliches Gemenge von Wismuthoxyd und Kali verwandelt. Bei der Bereitung des Salzes entsteht wohl zuerst eine Kali-reichere Verbindung, welche auch in starker Glühhitze keinen Sauerstoff verliert; aber diese wird durch das Waschwasser in die Kali-ärmere Verbindung verwandelt. — Das Salz entwickelt mit sehr verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Essig-Säure Sauerstoffgas. Es löst sich in schmelzendem Kalihydrat augenblicklich, während Wismuthoxyd sich nur langsam löst, im Verhältnisse als der Sauerstoff der Luft vom Kali auf dasselbe übergetragen wird. Jacquelain.

b. *Braunes.* — *Bismuthate puce de potasse.* — 1. Man kocht, durch Glühen des salpetersauren Wismuthoxyds erhaltenes, Oxyd längere Zeit mit Chlorkali oder Chlornatron, durch Fällen des Chlorkalks mit kohlensaurem Kali oder Natron dargestellt, bis das Oxyd erst braungelb, dann schwarzbraun geworden ist, und wäscht es mit Wasser aus. Wismuthoxydhydrat oxydirt sich langsamer, als trocknes Oxyd; salpetersaures Wismuthoxyd liefert, auch bei Zusatz von überschüssigem Kali zum Chlorkali, die Verbindung, mit Wismuthoxyd-Chlorwismuth verunreinigt. A. Stromeyer. — 2. Man vertheilt 6 Th. Oxyd oder Oxydhydrat in einer Lösung von 40 Th. Kalihydrat in 500 Th. Wasser, leitet zwischen 90 und 100° unter Schütteln einen raschen Strom von Chlorgas hindurch, jedoch so, dass das Kali überschüssig bleibt, und erhitzt, wenn sich das Oxyd in einigen Minuten braun gefärbt hat, kurze Zeit bis zum Kochen, wäscht durch Decanthiren, und trocknet bei 100°. — Flohbraunes Pulver. Jacquelain.

			Oder:			Jacquelain.
KO	47,2	4,52	KO	47,2	4,52	4,63
$2 BiO^3$	474	45,35	$4 BiO^3$	948	90,70	89,86
$2 BiO^5$	506	48,41	4 O	32	3,06	3,28
2 HO	18	1,72	2 HO	18	1,72	2,22
$KO,BiO^5+2BiO^3,BiO^5+2Aq$	1045,2	100,00		1045,2	100,00	99,99

Nach Jacquelain: $2KO,8BiO^4+5Aq$.

c. *Purpurfarbiges.* — *Bismuthate pourpre de potasse.* — Man vertheilt 6 Th. Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat in d r gesättigten Lösung von 40 Th. Kalihydrat in kaltem Wasser, und leitet, wie bei b, Chlor hindurch. Sobald das Oxyd erst ochergelb, dann braunroth geworden ist, unterbricht man das Durchleiten des Chlors, kocht die Flüssigkeit einige Minuten, decanthirt kochend, und wäscht den Bodensatz durch Decanthiren erst mit Weingeist, dann mit Wasser. Wollte man sogleich Wasser anwenden, so würde dieses das im kohlensauren Kali gelöste Wismuthoxyd fällen. — Purpurfarbiges Pulver. Jacquelain.

			Oder:			Jacquelain.
KO	47,2	5,91	KO	47,2	5,91	5,22
BiO^3	237	29,65	3 Bi	639	79,96	81,22
$2 BiO^5$	506	63,31	13 O	104	13,00	12,18
HO	9	1,13	HO	9	1,13	1,36
KO,BiO^5+BiO^3,BiO^5+Aq	799,2	100,00		799,2	100,00	99,98

Nach Jacquelain: $2KO,7BiO^4+3Aq$, was der Analyse allerdings genauer entspricht.

C. *Chlor-Wismuthkalium.* — Man dampft die wässrige Lösung von 149,2 Th. (2 At.) Chlorkalium und 319.2 Th. (1 At.) Chlorwismuth langsam zur Krystallhaut ab, und lässt erkalten. — Rhombische Oktaeder. Jacquelain.

	Krystallisirt.		Jacquelain.	Oder:		
2 K	78,4	15,27	15,22	2 KCl	149,2	29,06
Bi	213	41,49	41,70	$BiCl^3$	319,2	62,18
5 Cl	177	34,48	34,84	5 HO	45	8,76
5 HO	45	8,76	8,24			
$2KCl,BiCl^3+5Aq$	513,4	100,00	100,00		513,4	100,00

Wismuth und Natrium.

A. *Wismuth-Natrium.* — 4 Maafse Wismuthpulver vereinigen sich mit 1 Maafs Natrium erst über dem Schmelzpuncte des Wismuths zu einer gelbgrauen, sehr spröden, feinkörnigen Masse, welche schwieriger als Wismuth schmilzt, und welche sich schnell an der Luft oxydirt, und mit Wasser und wässrigen Säuren stark aufbraust. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die Verbindung von 4 Maafs Wismuthpulver und 1 Maafs Natrium erfolgt noch ziemlich weit unter dem Schmelzpuncte des Wismuths, unter heftiger Feuerentwicklung. Die Legirung ist stahlgrau ins Zinnweifse, grofsblättrig, schmilzt leichter als Wismuth, und dehnt sich beim Erstarren nach dem Schmelzen aus; doch schwächer als Wismuth. In Wasser und wässrigen Säuren entwickelt sie nur kurze Zeit Wasserstoffgas, sich mit einem schwarzen Pulver bedeckend: hierauf umgeschmolzen, braust sie wieder einige Zeit in Wasser auf. MARX (*Schw.* 58, 462). — Auch durch Glühen von Wismuth mit verkohlter Seife erhält man diese Legirung. SERULLAS.

B. *Wismuthsaures Wismuthoxyd-Natron.* — Das Wismuthoxyd verhält sich beim Schmelzen mit Natronhydrat und bei der Behandlung mit wässrigem Natron und Chlor auf ähnliche Weise, wie mit Kalihydrat und mit wässrigem Kali und Chlor. A. STROMEYER, FREMY.

C. *Chlor-Wismuthnatrium.* — Durch Abdampfen und Erkälten der wässrigen Lösung von 117,2 Th. Kochsalz und 319,2 Chlorwismuth. Undeutliche, zerfliefsliche Säulen. JACQUELAIN.

	Krystallisirt.		JACQUELAIN.	Oder:		
2 Na	46,4	9,46	9,8	2 NaCl	117,2	23,90
Bi	213	43,44	43,5	$BiCl^3$	319,2	65,09
5 Cl	177	36,09	35,8	6 HO	54	11,01
6 HO	54	11,01	10,9			
$2NaCl, BiCl^3 + 6Aq$	490,4	100,00	100,0		490,4	100,00

Wismuth und Silicium.

Das *Kieselwismuth* (*Wismuthblende* oder *Wismuthit* von BREITHAUPT), von 6,909 spec. Gew., von muschligem oder erdigem Bruche, grün oder gelb, schwach glänzend, undurchsichtig, scheint nach KERSTEN's Analyse (*Pogg.* 27, 81) zu sein: $BiO^3, 2SiO^2$, hält jedoch zugleich Mangan- und Eisen-Oxyd, Phosphorsäure und Flusssäure. vgl. HÜNEFELD (*Schw.* 53, 85), BREITHAUPT (*Schw.* 50, 307; 54, 237), BREITHAUPT u. PLATTNER (*Pogg* 53, 627).

Das Wismuthoxyd ist im Glase mit gelblicher Farbe löslich.

Wismuth und Scheel.

Dreifach-Schwefelscheelwismuth. — $BiS^3, 3WS^3$. — Dunkelbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag. BERZELIUS.

Wismuth und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Wismuthoxyd.* — Durch Vermischen des molybdänsauren Kali's mit salpetersaurem Wismuthoxyd. Citronengelber, in 500 Th. Wasser und in stärkeren Säuren auflöslicher Niederschlag. RICHTER.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänwismuth.* — $BiS^3, 3MoS^3$. — Dunkelbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänwismuth.* — Wässriges Vierfach-Schwefelmolybdänkalium fällt die Wismuthsalze rothbraun. BERZELIUS.

Wismuth und Chrom.

Chromsaures Wismuthoxyd. — Durch Vermischen des chromsauren Kali's mit salpetersaurem Wismuthoxyd. — Citronengelbes, nach MOSER sehr wenig in Wasser lösliches Pulver, welches nach GROUVELLE durch Kali geröthet wird. — Wendet man zur Fällung zweifach-chromsaures Kali an, so erhält man anfangs ebenfalls ein citronengelbes Pulver, dieses wird aber beim Auswaschen und Trocknen krystallisch und pomeranzengelb. NÖLLE (*Ann. Pharm.* 2, 94).

Wismuth und Arsen.

A. *Arsen-Wismuth.* — BREITHAUPT's *Arsenikglanz* vom Palmbaum bei Marienberg, vom Ansehen des Grauspiefsglanzerzes, von strahligem Gefüge, 5,392 spec. Gew. und geringer Härte, hält 97 Proc. Arsen auf 3 Proc. Wismuth. Einmal angezündet, raucht es fort, bis es verbrannt ist. WEISSENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 226); KERSTEN (*Schw.* 53, 377; *Pogg.* 26, 492). — a. 14 Th. Wismuth, mit 1 Th. Arsen zusammengeschmolzen, liefert ein sich beim Erstarren stark ausdehnendes Gemisch. — b. Das Gemisch von ungefähr 3 Th. Wismuth und 1 Arsen dehnt sich beim Erstarren nicht aus, ist röthlichweifs, und von unvollkommen blättrigem Bruch. MARX (*Schw.* 58, 464). — c. Wismuth, mit Arsen längere Zeit geschmolzen, hält nur $^1/_{15}$ desselben zurück. BERGMAN (*Opusc.* 2, 281). — d. Das beim Durchleiten von Arsenwasserstoffgas durch Wismuthsalze niederfallende Arsenwismuth verliert bei der Destillation fast alles Arsen. BERZELIUS.

B. *Arsensaures Wismuthoxyd.* — Fällt auf Zusatz der Arsensäure zu salpetersaurer Wismuthlösung als ein weifses, geschmackloses, schwierig schmelzbares Pulver zu Boden, SCHEELE; welches, mit Kohle geglüht, nach BERZELIUS in sublimirtes Arsen und in arsenhaltendes Wismuth zerfällt, und welches nach THÉNARD nicht in Wasser und Salpetersäure, aber in Salzsäure löslich ist.

C. *Dreifach-Schwefelarsenwismuth.* — $2BiS^3, 3AsS^3$. — Rothbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, von schwarzbraunem Pulver. Schmilzt leicht, entwickelt beim stärkeren Erhitzen Operment und lässt eine geschmolzene, nicht weiter zu zersetzende, basische Verbindung. Diese erscheint nach dem Erstarren grau, metallglänzend, von krystallischem Bruche, und grauem Pulver. BERZELIUS.

D. *Fünffach-Schwefelarsenwismuth.* — $2BiS^3, 3AsS^5$. — Dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschusse des Fünffachschwefelarsennatriums löslich. BERZELIUS.

Wismuth und Antimon.

A. *Antimon-Wismuth.* — Beide Metalle verbinden sich nach jedem Verhältnisse zu einem spröden Gemisch. Die

Legirung von gleichen Theilen dehnt sich beim Erstarren stark aus, die von 1 Th. Wismuth auf 2 oder 4 Antimon weniger. MARX (*Schw.* 58, 464).

B. *Fünffach-Schwefelantimonwismuth.* — Dunkelbrauner Niederschlag. Lässt sich wegen der freien Säure im Wismuthsalze nicht frei von unverbundenem Dreifachschwefelwismuth und Fünffachschwefelantimon erhalten. RAMMELSBERG.

Wismuth und Tellur.

A. *Tellur-Wismuth.* — Beide Metalle lassen sich nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. BERZELIUS.

B. *Schwefelwismuth-Tellurwismuth.* — $2BiTe^3, BiS^3$. — *Wismuthtellur; Spiefsglanzsilber* von WERNER; *Molybdänsilber* von MOHS; *prismatoidischer Wismuthglanz* von WEHRLE; *rhomboedrischer Wismuthglanz* oder *Tetradymit* von HAIDINGER. — Grundform spitzes Rhomboeder, *Fig.* 151; aufserdem entscheiteltes stumpfes Rhomboeder, *Fig.* 142. BREITHAUPT (*Schw.* 52, 170). Die Krystalle entstehen aus der Combination der Flächen von 2 noch spitzeren Rhomboedern, als dem spitzen primitiven, durch p abgestumpft. HAIDINGER (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 130). Spec. Gew. 7,807 bis 8,44 WEHRLE, 7,514 BAUMGARTNER. Licht bleigrau, ins Zinnweifse; stark glänzend. WEHRLE.

			BERZELIUS.	WEHRLE. Schoubkan.
3 Bi	639	59,66	58,30	60,0
6 Te	384	35,86	36,05	34,6
3 S	48	4,48	4,32	4,8
Se				Spur
Bergart			0,75	
$2BiTe^3, BiS^3$	1071	100,00	99,42	99,4

Gibt, in einer Glasröhre erhitzt, in Tropfen sublimirtes metallisches Tellur; schmilzt vor dem Löthrohre leicht mit dem Geruch nach Schwefel und Selen, verbrennt mit bläulicher Flamme, beschlägt die Kohle gelb, mit weifser Einfassung, und lässt ein glänzendes, silberweifses Metallkorn, welches sich beim Erkalten mit einer röthlichen Haut überzieht, und Sprödigkeit nebst körnigem Bruch zeigt. — Löst sich leicht in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefelflocken. WEHRLE (*Schw.* 59, 482; *Zeitschr. Phys. Math.* 9, 133 u. 144; Ausz. *Pogg.* 21, 595 u. 599). Entsprechend verhält sich das Erz von St. Jozé in Brasilien. v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 8, 341).

C. *Zweifachschwefeltellur-Dreifachschwefelwismuth.* — Durch Fällen eines Wismuthsalzes mit Zweifach-Schwefeltellurnatrium. — Dunkelbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, welcher bei der Destillation Schwefel entwickelt, und eine graue, metallglänzende Masse lässt. BERZELIUS.

Fernere Verbindungen des Wismuths.

Mit Zinn, Blei, Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Rhodium zu leicht schmelzbaren Legirungen.

Ende des zweiten Bandes.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Gmelin, Leopold,

Handbuch der Chemie

Bd.: 2

Heidelberg 1844

Chem. 118 d-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10138531-5